

Optimierung und Charakterisierung einer XUV-Laborröntgenquelle für die zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

vorgelegt von

Peter Siebold Großmann
aus Emden

genehmigt von der Fakultät für Natur- und
Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung
22.06.2012

Dekanin:

Prof. Dr. Babette Tonn

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Arnold Adam

Betreuer / Hauptberichterstatter:

Prof. Dr. W. Maus-Friedrichs

Gutachter / Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Viöl

*“The person who says it cannot be done
should not interrupt the person doing it.”*

Chinesisches Sprichwort

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Wirkungsquerschnitt elektromagnetischer Strahlung mit Materie.....	3
2.1.1	Brechungsindex im Spektralbereich der Röntgenstrahlung....	4
2.1.2	Propagation weicher Röntgenstrahlung in Materie	5
2.1.3	Absorption, Photoionisation und Rekombination.....	6
2.1.4	Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)	9
2.2	Physik laserinduzierter Plasmen	12
2.2.1	Grundlegende Plasmaparameter	12
2.2.2	Emission elektromagnetischer Strahlung von Plasmen	15
2.2.3	Laser-Plasma-Wechselwirkungen	16
3	XUV-Laborröntgenquelle	19
3.1	Experimenteller Aufbau	19
3.2	Targetkonzept	20
3.3	Ventil und Targeterzeugung.....	21
3.4	Laser und Fokussierung	22
3.5	Lochkamera.....	25
3.6	Spektrometer.....	27
3.6.1	Aufbau	27
3.6.2	Effizienz und Lage der Beugungsordnungen	28
3.6.3	Auflösung.....	30
4	Charakterisierung der XUV-Laborröntgenquelle	33
4.1	XUV-Emission.....	33
4.1.1	Einfluss des Targetgases.....	33
4.1.2	Einfluss des Gasdrucks	35
4.1.3	Einfluss der Pulsenergie des Lasers	36
4.1.4	Einfluss der Pulslänge	38

4.2	Plasmatemperatur.....	42
4.3	Brillanz 45	
4.3.1	Bestimmung mittels XUV-Diode	46
4.3.2	Bestimmung mittels Spektrometer	48
4.4	Quellstabilität.....	52
4.4.1	Puls-zu-Puls-Stabilität	52
4.4.2	Langzeit-Stabilität.....	54
4.5	Optiken für den XUV-Bereich.....	56
4.5.1	Kondensoroptik: Toroidspiegel	56
4.5.2	Polarisationsoptik: Multilayerspiegel	58
5	Experimentelle Untersuchungen.....	61
5.1	NEXAFS-Spektroskopie im Spektralbereich des Wasserfensters	61
5.2	Untersuchte Materialsysteme.....	63
5.2.1	Einfluss der Laserpulsdauer auf NEXAFS-Spektren.....	63
5.2.2	NEXAFS Einzelpuls-Untersuchungen	65
5.2.3	Bestimmung von Probendicken mittels NEXAFS-Spektroskopie	67
5.2.4	Untersuchung von Härtungsmethoden von dünnen Polymerschichten	69
5.2.5	Parameteroptimierung bei der PLD am Beispiel des Bisphenol-A-Dimethacrylat (bisDMA)	75
5.2.6	Preußisch Blau.....	77
5.2.7	Ruß	80
5.3	Zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie	84
5.3.1	Probensystem und experimenteller Aufbau.....	84
5.3.2	Messungen und Auswertung.....	86
5.4	Referenzierung der Quellintensität mittels Photodiode.....	90
6	Zusammenfassung und Ausblick	97
7	Literaturverzeichnis	101
	Eigene wissenschaftliche Beiträge	119
	Danksagung	121
	Lebenslauf.....	123

1 Einleitung

Das Interesse an dem Spektralbereich des Extremen Ultravioletts (EUV/XUV, $\lambda = 1 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$) ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Grund hierfür ist zum einen die Entwicklung von Strahlungsquellen bei $\lambda = 13,5 \text{ nm}$ für die nächste Generation der Halbleiter-Lithographie. Zum anderen begründet sich das Interesse darin, dass in diesem Spektralbereich chemische und physikalische Eigenschaften von Materie zugänglich sind, die sonst nicht ermittelt werden können. Im EUV/XUV befinden sich von jedem Element spezifische (K-, L-, ... Schalen) Absorptionskanten, an denen sich die Absorption elektromagnetischer Strahlung sprunghaft verändert. Im Bereich nahe dieser Absorptionskanten treten Feinstrukturen auf (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS*), aus denen man Informationen über Bindungszustände, Molekülausrichtung und Oxidationszustand gewinnen kann. Ihre Ursache liegt in Übergängen von K-, L-, ... Schalen-Elektronen in unbesetzte Orbitale des Atoms bzw. Moleküls, und sie ist element- und molekülspezifisch, sodass sie auch als „Fingerprint“ des Moleküls bezeichnet wird [1]. Als Untersuchungsmethode zur Bestimmung dieser Feinstruktur dient die Röntgenabsorptionsspektroskopie, bei der das Absorptionsverhalten von Röntgenstrahlung im Bereich der Absorptionskante bestimmt wird.

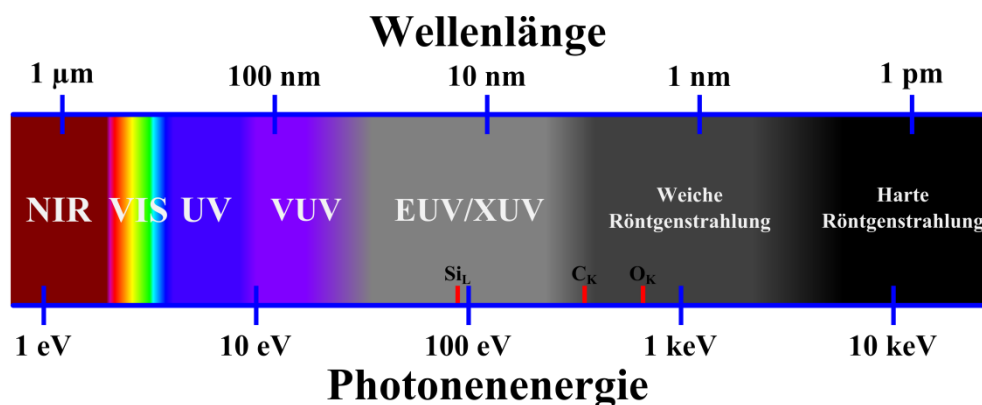


Abbildung 1.1: Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung, von der Infrarotstrahlung bis zur harten Röntgenstrahlung (nach [2]).

Abbildung 1.1 zeigt das elektromagnetische Spektrum vom nahen infraroten Bereich (*NIR*), über das Sichtbare, dem UV und VUV, über das Extreme Ultraviolett (*EUV*) und weiche Röntgenstrahlung bis zur harten Röntgenstrahlung. Als XUV wird hierbei oft der sich überlappende Bereich zwischen EUV und weicher Röntgenstrahlung von ca. $1 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$ bezeichnet.

Die NEXAFS-Spektroskopie ist eine gängige und vor allem etablierte Untersuchungsmethode an Synchrotron-Strahlquellen [1]. Dies begründet sich in der hohen Brillanz, die über einen großen Spektralbereich an Synchrotron-Strahlquellen zur Verfügung steht. Mit XUV-Laborröntgenquellen ist sie noch nicht etabliert, auch wenn die Anwendbarkeit schon vielfach demonstriert werden konnte [3–5], da sie aufgrund der niedrigeren Brillanz nicht auf alle Fragestellungen in der Röntgenabsorptionsspektroskopie anwendbar sind.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde in den letzten Jahren vermehrt auch für zeitaufgelöste Pump-Probe-Untersuchungen genutzt, was auf eine verbesserte Verfügbarkeit von gepulsten Röntgenquellen im Pikosekunden- und Femtosekunden-Bereich zurückzuführen ist. Vorteil gegenüber der zeitaufgelösten Röntgendiffraktometrie ist die Anwendbarkeit auf ungeordnete Systeme wie z.B. amorphe Stoffe und Molekülen in einer Lösung. Die zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie wird unter anderem eingesetzt, um den Ladungstransport zwischen Orbitalen eines Moleküls oder dessen geometrische Strukturveränderungen auf Grund einer (optischen) Anregung zu untersuchen [6–8].

In den vergangenen Jahren ist am LLG eine Laborröntgenquelle entwickelt worden, um sie für die NEXAFS-Spektroskopie im Spektralbereich zwischen 1 nm und 5 nm zu nutzen [4]. Dieser Spektralbereich ist von besonderem Interesse, da sich hier die K-Schalen-Absorptionskanten von Kohlenstoff ($\lambda=4,38$ nm), Stickstoff ($\lambda=3,02$ nm) und Sauerstoff ($\lambda=2,28$ nm) befinden und somit von den Elementen, die den weitaus größten Teil aller chemischen Verbindungen bilden. Die bisher mit dieser Quelle durchführbaren NEXAFS-Untersuchungen waren jedoch statischer Natur.

Um zeitaufgelöste Untersuchungen durchführen zu können wurde im Rahmen dieser Arbeit die XUV-Laborröntgenquelle für den Einsatz für die zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie optimiert und vollständig charakterisiert.

Kapitel zwei fasst die grundlegende Theorie zur Erzeugung und Wechselwirkung weicher Röntgenstrahlung mit Materie zusammen. Im dritten Kapitel wird die XUV-Laborröntgenquelle vorgestellt und das vierte Kapitel fasst die Ergebnisse der umfangreichen Optimierung und Charakterisierung dieser zusammen. Das fünfte Kapitel demonstriert die Anwendbarkeit des optimierten Systems auf verschiedenste Fragestellungen, wie z.B. Einzelpuls NEXAFS-Spektroskopie und zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie. Hierbei wurde der Phasenwechsel zwischen isolierender und metallisch leitender Phase des perovskitischen Manganoxids $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (*PCMO*) untersucht. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Reproduzierbarkeit der NEXAFS-Messungen durch eine einfache Referenzierungsmethode noch weiter gesteigert werden kann.

Das sechste und letzte Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und zeigt die Weiterentwicklungsmöglichkeiten des Aufbaus auf.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel fasst die grundlegende Theorie zur Erzeugung weicher Röntgenstrahlung und deren Wechselwirkung mit Materie zusammen. Eingeleitet wird das Kapitel mit einer Diskussion grundlegender Wechselwirkungsprozesse zwischen Röntgenstrahlung und Materie. Anschließend wird eine Übersicht zu den Eigenschaften von Plasmen anhand wichtiger Kenngrößen gegeben, insbesondere der Laser-Plasma-Wechselwirkungen.

2.1 Wirkungsquerschnitt elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Der Wirkungsquerschnitt elektromagnetischer Strahlung mit Materie ist im Bereich weicher Röntgenstrahlung am größten (siehe Abbildung 2.1). Grund hierfür ist, dass die Photonenenergien im Bereich der Bindungsenergien der K- und L-Schalen Elektronen (niedrige und mittlere Ordnungszahl Z) bzw. der M-, N- und O-Schalen Elektronen liegen (hohe Ordnungszahl Z).

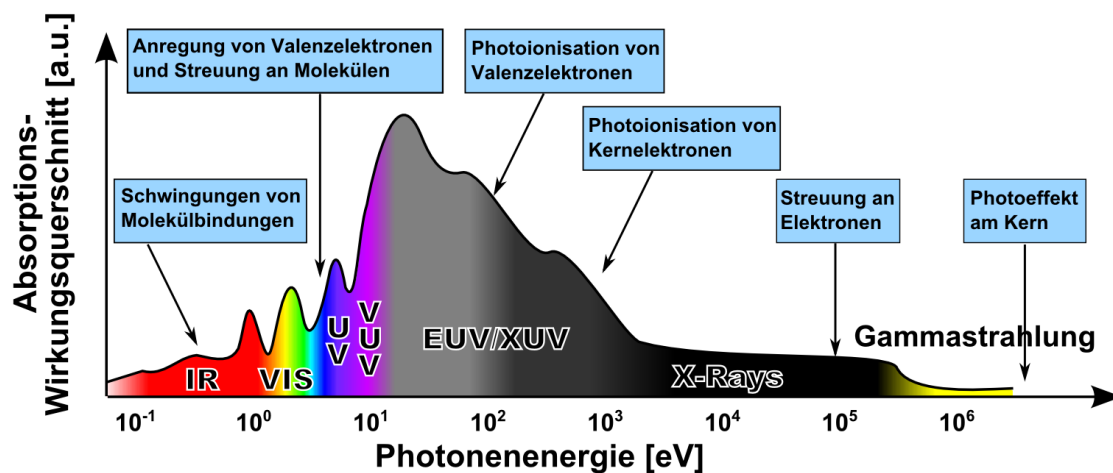


Abbildung 2.1: Schematischer Verlauf des Wirkungsquerschnittes von Materie in Abhängigkeit der Photonenenergie (nach [9]).

Da die Bindungsenergien elementspezifisch sind, lässt sich weiche Röntgenstrahlung als chemisches Erkennungswerkzeug nutzen. Ferner ist durch die kurze Wellenlänge weicher Röntgenstrahlung eine hohe räumliche Auflösung in der Mikroskopie erreichbar. Im Folgenden soll eine Einführung in

grundlegende Wechselwirkungsmechanismen zwischen Materie und weicher Röntgenstrahlung gegeben werden.

2.1.1 Brechungsindex im Spektralbereich der Röntgenstrahlung

Unter Brechung versteht man die Änderung der Ausbreitungsrichtung einer elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex n . Dieser wird im Spektralbereich (weicher) Röntgenstrahlung mit

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.1)$$

beschrieben. Hierbei beschreibt der Realteil δ den Phasenschub (Dispersion) und der Imaginärteil β die Dämpfung (Absorption) der elektromagnetischen Welle. Für den Spektralbereich der Röntgenstrahlung sind δ und β kleiner eins und positiv, sodass der Realteil des Brechungsindex kleiner eins ist.

Formel (2.1) ist hierbei eine vereinfachte Darstellung der Beschreibung des Brechungsindex auf atomarer Ebene, bei der dieser durch den komplexen atomaren Streufaktor $f_j(\omega)$ beschrieben wird [10]:

$$n(\omega) = 1 - \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i n_i f_j(\omega) \quad (2.2)$$

Hierbei ist r_e der klassische Elektronenradius, λ die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung und n_i die Anzahl der Atome (eines Typs) an denen gestreut wird.

Der komplexe atomare Streufaktor ist ein Maß für die Streufähigkeit eines (einzelnen) Atoms und setzt sich aus dem Realteil $f_1^0(\omega)$ und dem Imaginärteil $if_2^0(\omega)$ zusammen.

Setzt man nun

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i n_i f_1^0(\omega) \quad (2.3)$$

und

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i n_i f_2^0(\omega), \quad (2.4)$$

dann vereinfacht sich Formel (2.2) zur Formel (2.1) [2].

2.1.2 Propagation weicher Röntgenstrahlung in Materie

Mit Hilfe der Formeln (2.2) bis (2.4) lässt sich ein Ausdruck zur Beschreibung der Dämpfung und des Phasenschubs elektromagnetischer Strahlung im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung herleiten (nach [2]).

Als Ausgangspunkt dient hierzu eine ebene elektromagnetische Welle mit einer bestimmten Amplitude E_0 , welche durch ein Material propagiert:

$$E(d, t) = E_0 e^{-i(\omega t - kd)} \quad (2.5)$$

mit $E(d, t)$, der Amplitude der Welle am Ort d zur Zeit t . Der Wellenvektor k wiederum ist definiert als

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (2.6)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit in der Materie c . Diese ist mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 über den Brechungsindex n durch

$$c = \frac{c_0}{n} \quad (2.7)$$

verbunden, sodass sich für k der Ausdruck

$$k = \frac{\omega}{c_0} (1 - \delta + i\beta) \quad (2.8)$$

herleiten lässt. Setzt man dies in Formel (2.5) ein und separiert die Terme im Exponenten, so ergibt sich folgender Ausdruck für die elektromagnetische Welle:

$$E(d, t) = E_0 e^{-i\omega(t-d/c_0)} e^{-i(2\pi\delta/\lambda)d} e^{-(2\pi\beta/\lambda)d}. \quad (2.9)$$

Der erste Term beschreibt die Propagation der elektromagnetischen Welle im Vakuum und der zweite Term beschreibt die Veränderung der Phase während der Propagation durch die Materie. Der dritte, reale, Term beschreibt die Dämpfung der elektromagnetischen Welle auf atomarer Basis und ist damit das mikroskopische Pendant zum makroskopischen Lambert-Beer'schen Gesetz, auf das im nächsten Kapitel eingegangen wird.

2.1.3 Absorption, Photoionisation und Rekombination

Bei der Propagation von elektromagnetischer Strahlung durch Materie erfährt die Strahlung eine Verminderung der Intensität aufgrund von Absorption und Streuprozessen. Der relative Anteil der verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen an dieser Schwächung sowie der totale Wirkungsquerschnitt sind für den Energiebereich zwischen 100 eV und 1 MeV für Kohlenstoff in Abbildung 2.2 dargestellt.

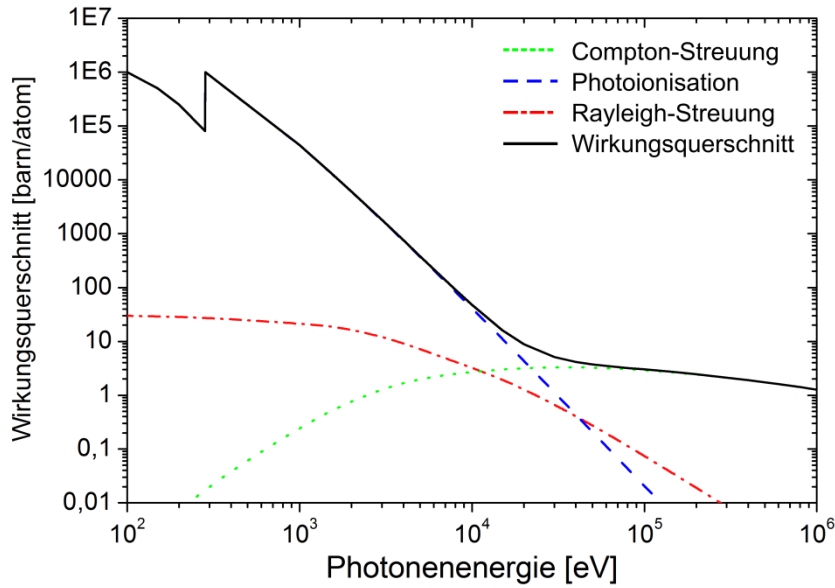


Abbildung 2.2: Der Wirkungsquerschnitt von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Photonenenergie ($1\text{barn} = 10^{-28}\text{ m}^2$). Die Daten sind der XCOM Datenbank und CXRO entnommen [11–13].

Der Wirkungsquerschnitt des photoelektrischen Effekts ist, mit Ausnahme der Bereiche um die un stetigen Absorptionskanten, proportional zu $Z^4\lambda^3$. Die starke Abhängigkeit von Z begründet die weitverbreitete Anwendung von Röntgenstrahlen in der Diagnostik [14].

Die Schwächung der Strahlung I_0 beim Durchgang von Materie der Dicke d kann durch das Lambert-Beer'sche Gesetz wiedergegeben werden:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu d}. \quad (2.10)$$

Der Absorptionskoeffizient μ ist material- und energieabhängig und kann mit Hilfe der relativen Atommasse A , der Avogadro-Zahl N_A und der Massendichte ρ_m wiedergegeben werden als

$$\mu = \left(\frac{\rho_m N_A}{A} \right) \sigma_{abs}, \quad (2.11)$$

mit dem Photoionisations-Wirkungsquerschnitt σ_{abs} .

Diese makroskopische Beschreibungsweise der Absorption von Röntgenstrahlung durch z.B. eine dünne Probe mittels des Absorptionskoeffizienten $\mu(\omega)$ steht in Beziehung zum Absorption beschreibenden Streufaktor $if_2^0(\omega)$ (Formel (2.4)) über

$$\mu(\omega) = \frac{2r_e\lambda}{m_a} f_2^0(\omega) \quad (2.12)$$

mit der absoluten Atommasse m_a .

Der Wirkungsquerschnitt von weicher Röntgenstrahlung ist in jedem bekannten Medium sehr hoch im Vergleich zu anderen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums. Dies führt zu einer starken Dämpfung der Strahlung, sodass experimentelle Untersuchungen stets im Vakuum durchgeführt werden müssen. Ferner ist die Verwendung von refraktiven Optiken aus demselben Grund nicht möglich.

Der dominante Wechselwirkungsmechanismus von weicher Röntgenstrahlung mit Materie ist der photoelektrische Effekt. Kohärente Streuung ist im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung um einige Größenordnungen schwächer und für leichte Elemente tritt inkohärente (Compton-) Streuung erst bei hohen Photonenenergien auf.

Beim photoelektrischen Effekt (bzw. Photoionisation) wird ein Photon hinreichend großer Energie von einem Atom absorbiert und ein Elektron mit der Energie $E_{kin} = h\nu - E_B$ emittiert (Abbildung 2.3, 1). Die kinetische Energie des so emittierten Elektrons hängt von seiner Bindungsenergie und der Photonenenergie ab. Die starke Abhängigkeit vom Element ermöglicht die Nutzung des photoelektrischen Effekts zur Analyse von Elementen und deren chemischer Bindungen [15].

Diese Leerstelle kann auf zwei Arten durch ein Elektron aufgefüllt werden. Zum einen ist es möglich, dass ein Elektron einer höheren Schale in die Elektronenlücke fällt und dabei die frei werdende Energie in Form eines Fluoreszenz-Photons ausgesendet wird (Abbildung 2.3, 2). Zum anderen kann als strahlungsloser Prozess statt des Fluoreszenz-Photons ein weiteres, sogenanntes Auger-Elektron emittiert werden (Abbildung 2.3, 3). Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Fluoreszenz oder des Auger-Effekts ist abhängig von der Kernladungszahl Z und der Schale. Die Relaxation K-Schalen-ionisierter Atome durch den Auger-Effekt dominiert für Elemente mit niedrigem Z , wohingegen für schwere Elemente mit einem $Z > 32$ die Fluoreszenz überwiegt (siehe Abbildung 2.4). Auger-Elektronen können für elementspezifische Oberflächen- und Grenzflächenanalysen ausgewertet werden [1]. Die relative Häufigkeit der zwei Prozesse in Abhängigkeit von Z ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

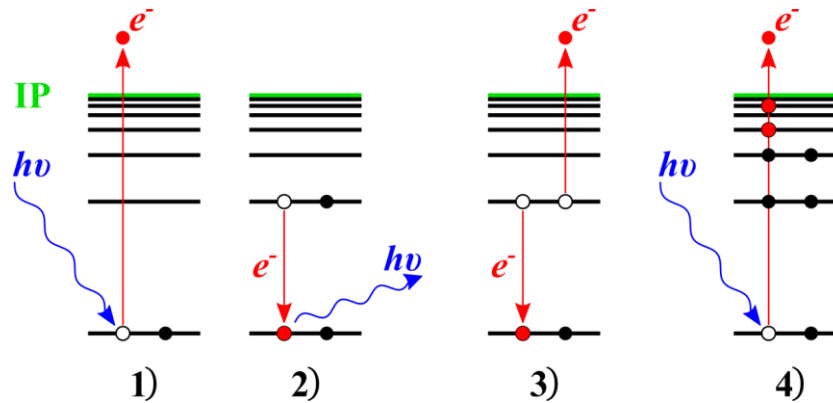


Abbildung 2.3: 1) Photoionisation eines Atoms 2) Fluoreszenz 3) Auger-Effekt 4) NEXAFS

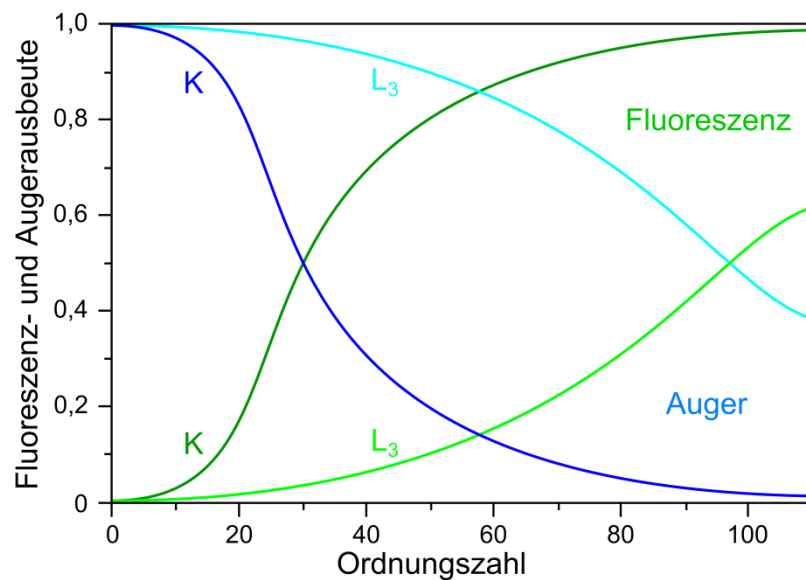


Abbildung 2.4: Relative Häufigkeit der Relaxation von K- und L-Schalen-ionisierten Atomen durch den Auger-Effekt und der Fluoreszenz. Erst ab einem Z von ca. 32 ist es wahrscheinlicher, dass beim Füllen der Leerstelle in der K-Schale durch ein Elektron einer energetisch höher liegenden Schale, ein Fluoreszenz-Photon emittiert wird (nach [2]).

2.1.4 Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung in Materie stark abhängig von der Wellenlänge der eingestrahnten Photonen und der Kernladungszahl Z . Diese Abhängigkeit führt zu charakteristischen Absorptionsspektren, die elementspezifische Absorptionskanten (K-, L-, M-Schalen-Absorptionskanten) aufweisen. Bei hoher Auflösung erkennt man, dass die Absorptionskanten eine Feinstruktur besitzen (X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS)). Diese Feinstruktur wurde bereits 1920 durch die Annahme erklärt, dass bevor es zu einer vollständigen Ionisation kommt, zunächst einmal unbesetzte Orbitale durch das Elektron besetzt werden [16] (siehe Abbildung 2.3, 4). Da diese wiederum durch die Bindungen und den Bindungspartner beeinflusst werden, kann die chemische Umgebung des absorbierenden Atoms in gewissen Grenzen überprüft werden.

Im Allgemeinen wird die Feinstruktur in zwei Bereiche eingeteilt (siehe Abbildung 2.5 [1]). Der Bereich knapp unter- und oberhalb des Ionisierungspotentials (IP) wird mit **NEXAFS** (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*) bzw. **XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) benannt. Für leichte Elemente ($Z < 30$) erstreckt sich dieser Bereich an der K-Kante von ca. -15 eV bis ca. +20 eV relativ zum IP ([17]). Der an NEXAFS anschließende, höher-energetische Bereich des Absorptionsverlaufes wird **EXAFS** (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) genannt und er kann sich über mehrere 100 eV erstrecken.

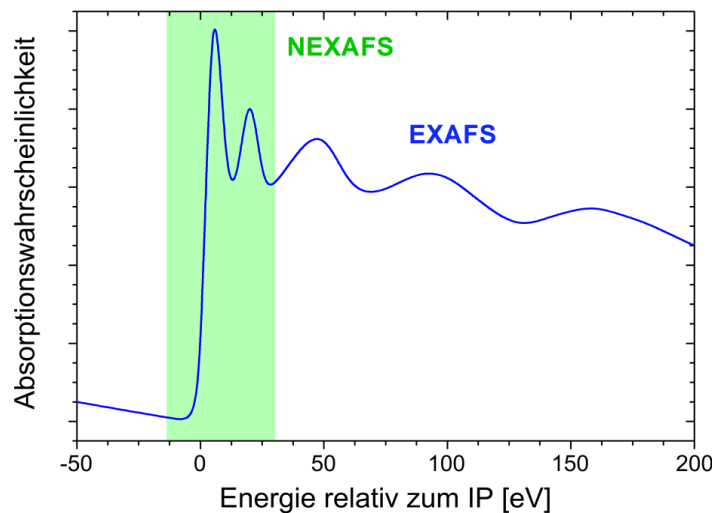


Abbildung 2.5: NEXAFS- und EXAFS-Bereich einer Absorptionskante.

Diese Unterscheidung begründet sich zum einen aus den Informationen, die aus der Struktur abgeleitet werden kann und zum anderen aus der Beschreibung und Interpretation der Strukturen selbst.

Die Feinstruktur des EXAFS-Bereiches lässt sich durch Einfachstreuungen des bei der Ionisierung frei werdenden Elektrons an den Nachbaratomen erklären, wenn man es als auslaufende Welle betrachtet [1]. Ein fouriertransformiertes EXFAS-Spektrum gibt Aufschluss über den Abstand, die Koordinationszahl und das Element des benachbarten Atoms.

Die Feinstruktur des NEXAFS-Bereiches kann durch die bereits angesprochene Möglichkeit des Überganges in unbesetzte Molekülorbitale, bevor es zu einer vollständigen Ionisation kommt, beschrieben werden. Die Lage der Resonanzen der Feinstruktur gibt somit Aufschluss über die Art der Molekülorbitale und den Oxidationszustand des absorbierenden Atoms. Eine schematische Darstellung des Potentialverlaufes eines zweiatomigen Moleküls und die aus den Bindungen resultierende Absorptionswahrscheinlichkeit ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

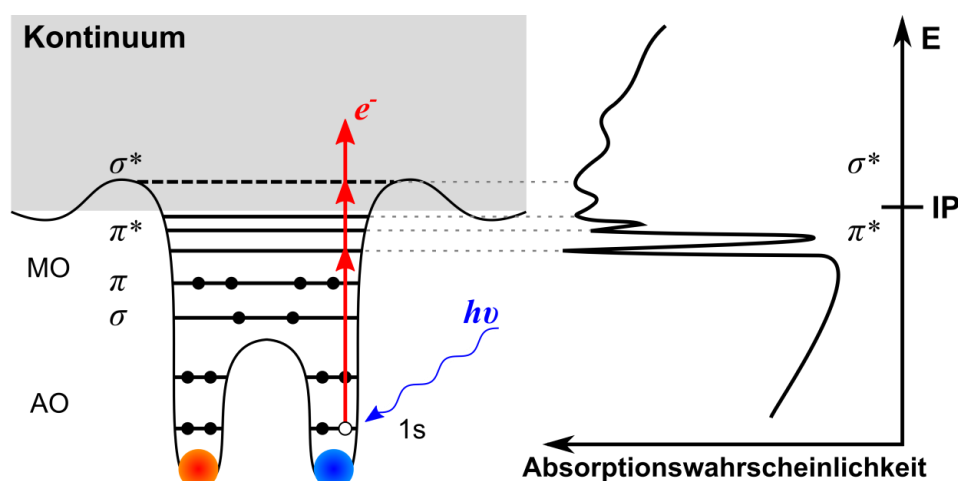


Abbildung 2.6: Potentialverlauf eines zweiatomigen Moleküls (links) und die schematische Darstellung der Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons im Bereich der Absorptionskante für eine K-Schale (rechts) (nach [1]).

In einem (zweiatomigen) Molekül (Abbildung 2.6 links) existieren Atomorbitale (AO) und an der Bindung beteiligte Molekülorbitale (MO). Hierbei unterscheidet man bindende und anti-bindende σ -Orbitale, die für die Einfachbindungen verantwortlich sind, und bindende und anti-bindende π -Orbitale, die durch Doppelbindungen erzeugt werden. Antibindende Orbitale werden mit einem * gekennzeichnet [18].

Ein Molekül kann ein Photon der Energie $h\nu < E_{\text{ionisierung}}$ absorbieren, wenn die Photonenenergie der Energiedifferenz zwischen z.B. der K-Schale und einem unbesetzten (antibindenden) Orbital entspricht. Übergänge dieser Art führen zu einer Zunahme der Absorption in Form von scharfen Resonanzen unterhalb des Ionisierungspotentials (IP, Abbildung 2.6 rechts) für eine Anregung in ein π^* -Orbital und zu breiteren Resonanzen auf und oberhalb des IP für eine Anregung

in σ^* -Orbitale. Das NEXAFS-Spektrum ist charakteristisch für Moleküle, es wird auch als Fingerabdruck bezeichnet, und es bietet somit die Möglichkeit eine Identifizierung bzw. Unterscheidung durchzuführen [1].

Die Breiten der π^* - und σ^* -Resonanzen lassen sich unter anderem durch die unterschiedlichen Lebenszeiten der angeregten Zustände unterhalb bzw. oberhalb des IP erklären. Ferner finden überwiegend Übergänge in σ^* -Orbitale statt, die sich entlang der molekularen Achse erstrecken [19]. Dies bedingt eine Resonanzverbreiterung, welche durch intermolekulare Vibrationen hervorgerufen wird [20]. Für das Auftreten von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektronen oberhalb des IP gibt es verschiedene Erklärungsmodelle. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten lassen sich z.B. durch das Vorhandensein einer Zentrifugalbarriere erklären, welche Zustände oberhalb des IP ermöglichen. Für eine genauere Diskussion der verschiedenen Erklärungsmodelle sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird [19].

Ein großer Vorteil der NEXAFS-Spektroskopie ist die Elementsensitivität, die es erlaubt auch geringe Konzentrationen eines Elementes zu detektieren, was insbesondere bei Reflexionsmessungen an Oberflächen [21, 22] und Grenzschichten [23, 24] demonstriert wurde. Unter Verwendung von linear polarisierter Strahlung lässt sich zudem die Orientierung von Molekülen an Oberflächen bestimmen [25–27]. Ferner ist es bei einer Kombination aus NEXAFS und Röntgenmikroskopie möglich, die Verteilung von chemischen Komponenten einer Probe mit einer Ortsauflösung von bis zu 25 nm genau festzustellen [28–30].

Die Ermittlung der Feinstruktur der Absorptionskanten kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Zum einen können die Fluoreszenz bzw. die Auger-Elektronen detektiert werden, die von einem angeregten Atom nach Absorption eines Röntgenphotons emittiert werden. Zum anderen kann die Absorption einer Probe auch direkt über die Messung transmittierter Röntgenphotonen ermittelt werden. Hierbei sei jedoch angemerkt, dass die zuerst genannten Methoden die besetzten Orbitale untersuchen während die zuletzt genannte die unbesetzten Orbitale untersuchen [31].

XAFS-Spektroskopie wird üblicherweise an Synchrotronstrahlquellen durchgeführt. Zum einen begründet sich dies in den hohen Brillanzen, die dort über einen weiten Energiebereich verfügbar sind. Zum anderen stehen an Synchrotrons monochromatisierende Optiken mit sehr hoher Auflösung (siehe Kapitel 3.6.3) zur Verfügung, sodass XAFS-Spektroskopie an beliebigen Elementen dort effektiv durchgeführt werden kann [31]. Die Anzahl der Synchrotrons ist jedoch begrenzt, was dazu führt, dass Strahlzeit an Synchrotrons teuer und mit Wartezeiten verbunden ist. Alternative Quellen sind somit von großem Interesse und es konnte in den letzten Jahren gezeigt werden, dass NEXAFS-Untersuchungen in Transmission an Laborröntgenquellen im XUV durchgeführt werden können [4, 5, 32, 33], da erreichbare Brillanzen, Quell-Stabilitäten und Auflösungen der Analysesysteme für einfache statische Untersuchungen ausreichend sind.

2.2 Physik laserinduzierter Plasmen

Damit ein Körper elektromagnetische Strahlung im Bereich weicher Röntgenstrahlen emittiert, muss dieser eine Temperatur zwischen 100 eV und 1 keV haben und sich somit im Plasmazustand befinden [2, 4]. Dies ergibt sich zum einen aus dem Planck'schen Gesetz, welches die elektromagnetische Abstrahlcharakteristik eines schwarzen Körpers in Abhängigkeit der Temperatur beschreibt und zum anderen aus dem Wien'schen Verschiebungsgesetz, wonach sich das Emissionsmaximum direkt proportional zur Temperatur verhält ($h\nu_m = 2,822 \cdot k_b T$). In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die Plasmaphysik anhand wichtiger Parameter gegeben und die grundlegenden Mechanismen zur Ionisierung von Atomen durch intensive Laserstrahlung erläutert.

2.2.1 Grundlegende Plasmaparameter

Bei der theoretischen Beschreibung eines Plasmas stehen verschieden komplexe Ansätze zur Verfügung, die unterschiedliche Detailgenauigkeiten liefern [2]. Werden die Geschwindigkeiten und Positionen aller einzelnen Teilchen beschrieben (Mikroskopisches Modell), bekommt man ein exaktes wenn auch sehr komplexes Modell. Das Mikroskopische Modell wird aufgrund der vielen Teilchen in einem Plasma deshalb nur für wenige Partikel angewendet und ist experimentell nicht zugänglich [2]. Werden Geschwindigkeit und Position von Teilchen in einem Volumenelement gemittelt, wird das System vereinfacht und man spricht vom kinetischen Modell [2]. Den größten Grad an Vereinfachung stellt das sogenannte Fluide Modell dar, für das alle Geschwindigkeiten gemittelt werden und das Plasma als Fluid mit den Parametern Dichte, Temperatur und Druck beschrieben wird [2].

Die Wechselwirkungsmechanismen in einem Plasma können zum überwiegenden Teil in zwei Kategorien eingeteilt werden. Die kurzreichweitigen Mechanismen sind in der Regel (zwei) Teilchen-Kollisionen und Coulomb-Wechselwirkungen, wie z.B. die (inverse) Bremsstrahlung. Die langreichweitigen Mechanismen sind kollektive Wechselwirkungen der geladenen Teilchen im Plasma, wie z.B. Plasma-Oszillationen, die durch elektromagnetische Felder erzeugt werden. Hierbei führen Elektronen aufgrund ihrer höheren Mobilität Oszillationen einer höheren Frequenz aus, als die schwereren Ionen [2].

Zur Unterscheidung von kurz- und langreichweitigen Prozessen wird die Debye Abschirmlänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{e^2 n_e}} \quad (2.13)$$

genutzt [2]. Hierbei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, k_b die Boltzmannkonstante, T_e die Elektronentemperatur, e die Elementarladung und n_e

die Dichte der Elektronen. Unterhalb dieses Abstandes dominieren die Wechselwirkungen durch Stöße und elektrische Felder zwischen einzelnen Teilchen. Oberhalb der Debye-Abschirmlänge dominieren kollektive Prozesse, da die Teilchen durch wechselseitige Abschirmung ein gleichsam elektrisch neutrales Plasma bilden. Für eine Elektronentemperatur von 60 eV und einer Dichte von 10^{19} cm^{-3} ergibt sich eine Abschirmlänge von ca. 15,5 nm.

Die natürliche Frequenz, bei der die Elektronen oszillieren, ist durch die Elektronendichte n_e bestimmt und wird als Plasmafrequenz

$$\omega_P = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.14)$$

bezeichnet, mit der Masse eines Elektrons m_e . Die Plasmafrequenz hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Propagation von elektromagnetischer Strahlung in einem Plasma. Diese kann sich nur dann ausbreiten, wenn die Frequenz der Strahlung der Relation $\omega > \omega_P$ entspricht. Dies hängt mit dem Brechungsindex des Plasmas

$$n = \sqrt{1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}} = \sqrt{1 - \frac{n_e}{n_k}} \quad (2.15)$$

zusammen, da für den Fall $\omega = \omega_P$ der Brechungsindex imaginär wird und es somit zu einer totalen Reflexion der elektromagnetischen Welle kommt. Hierbei ist n_k die kritische Elektronendichte, bei der die Plasmafrequenz gleich der Laserfrequenz ist [2].

In Abbildung 2.7 sehen wir einen Laserpuls, wie er entlang eines Dichtegradienten durch ein Plasma propagiert. Im unterdichten Bereich, dort wo $n_e < n_k$ ist, kommt es zur Absorption des Laserpulses und Aufheizung des Plasmas, da die starken elektromagnetischen Felder freie Elektronen oszillieren lassen und diese durch Kollisionen Atome ionisieren und ihre Energie an Atome in Form von kinetischer Energie abgeben. Die Effektivität des Aufheizens durch den Laserpuls [34] (als inverse Bremsstrahlung bezeichnet) ist proportional zum Quadrat der Elektronendichte n_e . Bei der Elektronendichte n_k jedoch kommt es zu einer Totalen Reflexion und der Laserpuls wird reflektiert. Elektromagnetische Wellen können sich somit nur in unterdichten Plasmen ausbreiten, in denen $n_e < n_k$ gilt.

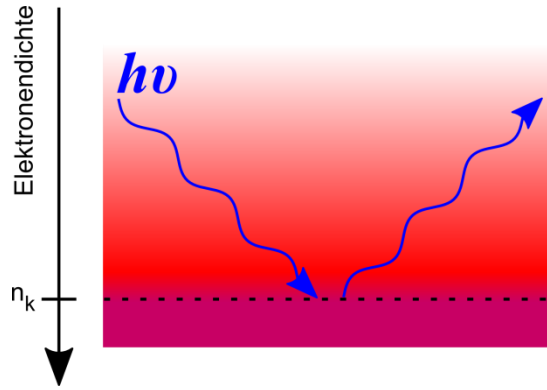


Abbildung 2.7: *Eindimensionaler Elektronendichteverlauf bei einem laserinduzierten Plasma.*

Die kritische Elektronendichte n_k kann auf der Formel für die Plasmafrequenz hergeleitet werden und ergibt sich aus

$$n_k = \frac{\epsilon_0 m \omega^2}{e^2}. \quad (2.16)$$

Bei der Nutzung eines Nd:YAG Lasers ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) liegt somit die kritische Dichte bei $n_k = 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Eine weitere wichtige Größe bei der Beschreibung heißer und dichter Plasmen ist die Geschwindigkeit, mit der das Plasma expandiert. Die Expansion führt zu einem Dichtegradienten und zum anderen bestimmt ihre Geschwindigkeit, wie schnell dem Plasma Energie zugeführt werden muss, damit es effektiv geheizt werden kann. Die Expansionsgeschwindigkeit v_{exp} wird durch die Elektronentemperatur κT_e (in keV), die Ionenmasse M (in Atomaren Masseeinheiten) und der mittleren Ladung der Ionen Z (in Einheiten von zehn) bestimmt [2]:

$$v_{exp} = 1,3 * \sqrt{\frac{Z \kappa T_e}{M}} [\mu\text{m/ps}]. \quad (2.17)$$

Für ein Stickstoffplasma mit der Ionenmasse ~ 14 , der mittleren Ladung $+6$ und einer (mittleren) Elektronentemperatur von 50 eV ergibt sich somit eine Geschwindigkeit von $v_{exp} = 0,06 \mu\text{m/ps}$. Während der Dauer eines Laserpulses von $t_{puls} = \sim 170 \text{ ps}$ expandiert dieses Plasma demnach um ca. $12 \mu\text{m}$.

2.2.2 Emission elektromagnetischer Strahlung von Plasmen

Auch wenn sich laserinduzierte Plasmen in der Regel nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden, soll hier in erster Näherung der Einfachheit halber angenommen werden, dass es sich um einen Planck'schen Strahler handelt [35].

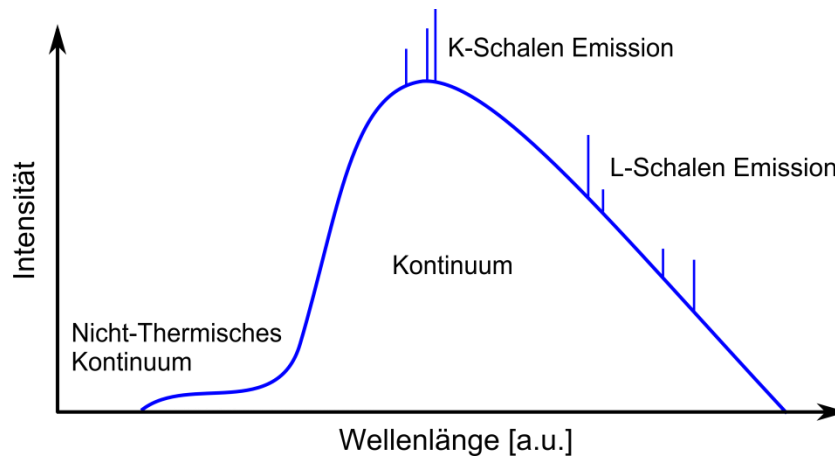


Abbildung 2.8: *Prinzipieller Verlauf des Emissionsspektrums eines heißen und dichten Plasmas (nach [2, 36]).*

Eine schematische Darstellung eines Emissionsspektrums eines heißen und dichten Plasmas ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Auffällig ist das nicht-thermische Kontinuum, welches durch nichtlineare Plasmaprozesse wie z.B. Resonanzabsorption oder stimulierte Raman-Streuung entsteht [2, 37]. Die mit diesen Prozessen assoziierten Elektronen besitzen sehr hohe Energien und werden daher auch als *heiße* Elektronen bezeichnet, die nicht mehr einer maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung folgen. Die Emission lässt sich darüber hinaus folgenden Prozessen zuordnen:

Linienstrahlung tritt auf, wenn ein Elektron von einem energetisch höheren Orbital auf ein niedrigeres übergeht. Die Energie der hierbei emittierten Photonen entspricht dem Potentialunterschied der beteiligten Orbitale. Aufgrund der diskreten Lage der Orbitale tritt Linienstrahlung als schmalbandige Linie im Emissionsspektrum auf, welche elementspezifisch ist.

Rekombinationsstrahlung tritt auf, wenn ein freies Elektron mit einem Ion rekombiniert. Da die kinetische Energie des Elektrons beliebig sein kann, ist das Emissionsspektrum kontinuierlich. Aufgrund der diskreten Lage von Absorptionskanten besitzt das Spektrum der Rekombinationsstrahlung eine leichte Struktur [38].

Bremsstrahlung tritt auf, wenn ein geladenes Teilchen im Coulombfeld eines anderen geladenen Teilchens beschleunigt wird. In einem Plasma findet ein Großteil dieser Interaktionen zwischen Elektronen und Ionen statt. Das Emissionsspektrum der Bremsstrahlung ist kontinuierlich, da die Geschwindigkeitsverteilungen der Elektronen und Ionen selbst auch kontinuierlich sind.

Der Anteil dieser Prozesse an der Emission ist abhängig vom Targetmaterial bzw. von Z . Elemente mit niedriger Ordnungszahl haben wenige und deutliche Emissionslinien mit einem vergleichsweise geringen Bremsstrahlungsanteil. Mit steigendem Z steigt auch die Anzahl der Linien stark an, sodass schwere Elemente mit hohem Z (wie z.B. Krypton oder Xenon) ein kontinuierliches Spektrum aufweisen (siehe Kapitel 4).

Die Linienbreite der Linienstrahlung ist stark von den Eigenschaften des Plasmas abhängig, wobei die Breite der Linien hauptsächlich durch vier Prozesse bestimmt wird:

Die *natürliche Linienbreite* ist durch die endliche Lebensdauer eines angeregten Zustandes bestimmt. Eine kürzere Lebensdauer führt zu einer breiteren Linie.

Die *Dopplerverbreiterung* entsteht durch die starken thermischen Bewegungen der Ionen und ist daher temperaturabhängig. Eine höhere Iontemperatur führt zu einer stärkeren Verbreiterung der Linie.

Die *Stoßverbreiterung* beschreibt den Effekt, dass die effektive Lebensdauer eines angeregten Zustandes verkürzt wird, wenn ein angeregtes Atom (bzw. Ion) mit einem anderen Teilchen kollidiert. Die Stoßverbreiterung ist vom Druck und der Temperatur abhängig.

Die *Starkverbreiterung* rührt von der Wechselwirkung des Coulombfeldes eines angeregten Atoms (bzw. Ion) mit einem externen elektrischen Feld her. Die hierdurch auftretenden Deformationen der Elektronenwolken haben eine Verschiebung der Energieniveaus des Atoms zur Folge. Die Starkverbreiterung ist von der Ladungsdichte abhängig.

2.2.3 Laser-Plasma-Wechselwirkungen

Der photoelektrische Effekt, bereits im 19. Jahrhundert entdeckt und 1905 erstmals von Albert Einstein quantenmechanisch gedeutet [39], beschreibt das Emittieren von Elektronen aus Materie in Abhängigkeit von elektromagnetischer Strahlung hinreichend großer Energie. Erst wenn die Photonenenergie $E_{\text{Photon}} = h\nu$ größer ist, als die Ionisierungsenergie E_I des entsprechenden Elements, kommt es zu einer Ionisierung der Materie, wobei das Elektron gemäß

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_I \quad (2.18)$$

die restliche Photonenenergie als kinetische Energie E_{kin} besitzt.

Die zeitgleiche Absorption von zwei Photonen wurde erstmals 1931 postuliert [40], doch standen die hierfür notwendigen Intensitäten erst später zur Verfügung, sodass dieser Prozess erst 1950 experimentell nachgewiesen werden konnte [41].

Mit der Entwicklung des Lasers stand eine elektromagnetische Strahlungsquelle zur Verfügung, die sehr hohe Intensitäten ermöglichte. Es konnte gezeigt werden, dass auch für den Fall $h\nu < E_I$ eine Ionisierung bei hinreichend hoher Intensität möglich ist, in der Form

$$E_{kin} = N(h\nu) - E_I \quad (2.19)$$

wobei N die Anzahl der Photonen ist, die für eine Ionisierung notwendig sind [40, 42, 43]. Dieser Effekt wird Multiphotonen-Ionisation (MPI) genannt und ist für Laserpuls-Intensitäten von $I < 10^{14} \text{ W/cm}^2$ der dominierende Effekt bei der Ionisation von Materie durch Laser. Die Ionisierungsrate für MPI kann mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung wiedergegeben werden, wobei die Ionisierungsrate r durch N Photonen durch

$$r = \sigma_N \cdot I^N \quad (2.20)$$

wiedergegeben wird [44, 45]. Hierbei ist σ_N ein generalisierter, frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt N -ter Ordnung und I die Intensität der genutzten elektromagnetischen Strahlung. Da σ_N für steigende N sinkt, muss für höhere N auch I steigen, um durch MPI eine Ionisierung herbeizuführen.

Element	1. Ionisierungsenergie [kJ/mol] – [eV]			N ($\lambda = 1064 \text{ nm}$)
Cäsium	375,7	-	3,894	4
Xenon	1170,4	-	12,13	11
Sauerstoff	1313,9	-	13,62	12
Krypton	1350,8	-	14,00	13
Stickstoff	1402,3	-	14,53	13
Argon	1520,8	-	15,76	14
Neon	2080,7	-	21,56	19
He	2372,3	-	24,56	22

Tabelle 2.1: Die 1. Ionisierungsenergien und die daraus abgeleiteten N -Photonen, die für eine MPI mit der Laserwellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für verschiedene Elemente nötig sind.

Die Anzahl N der Photonen, die für die erste Ionisierung eines Atoms absorbiert werden müssen, sind für ausgewählte Elemente in Tabelle 2.1 aufgetragen. Cäsium und Helium sind die Elemente mit der niedrigsten bzw. höchsten 1. Ionisierungsenergie und sie stellen somit die untere bzw. obere Grenze der N Photonen dar, die für eine Ionisierung durch elektromagnetische Strahlung benötigt werden. Die weiteren sechs Elemente können als Targetgase für laserinduzierte Plasmen im EUV- und XUV Spektralbereich genutzt werden und wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht (Kapitel 4).

Für Intensitäten im Laserfokus von über 10^{14} W/cm^2 ist der dominierende Ionisierungsmechanismus der Tunneleffekt. Hierbei wird das atomare Potential so stark durch die elektromagnetischen Felder des Laserpulses verzerrt, dass es für Elektronen möglich wird durch das Potential hindurch zu tunneln.

Um zu bestimmen welcher Mechanismus im Einzelfall der dominierende ist, wird als Maßzahl der Keldysh-Parameter γ verwendet [46]. Er ist definiert durch

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_I}{2 \cdot U_P}}, \quad (2.21)$$

wobei E_I die erste Ionisierungsenergie des Atoms und U_P das ponderomotive Potential ist [47]. Dies ergibt sich aus

$$U_P = \frac{e^2 E_L^2}{4m_e \omega_L^2}, \quad (2.22)$$

mit der Elementarladung e , der elektrischen Feldstärke im Laserfokus E_L , der Masse eines Elektrons m_e und der Frequenz der Laserstrahlung ω_L . Das ponderomotive Potential gibt die zeitlich gemittelte Energie der Oszillation wieder, die ein Elektron im elektrischen Feld des Laserfokus besitzt.

Für $\gamma > 1$ ist MPI der dominierende Ionisierungsmechanismus und für $\gamma < 1$ ist die vom Feld eingebrachte Energie in der Größenordnung des Coulomb-Feldes des Atoms und der dominierende Mechanismus ist die Tunnelionisation [46].

Als weitere wichtige Ionisierungsmechanismen sind noch die „Above Threshold Ionization“ (ATI), die Nicht-sequentielle Doppelionisation (NSDI) und die „Over-the-barrier Ionization“ (OTBI) zu nennen, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

3 XUV-Laborröntgenquelle

Das folgende Kapitel beschreibt den experimentellen Laboraufbau der verwendeten XUV-Laborröntgenquelle. Hierbei wird die Erzeugung des Gastargets ebenso wie die Laserinduzierung des Plasmas vorgestellt. Abschließend werden die zur Charakterisierung der Plasmen verwendete Lochkamera und das XUV-Spektrometer beschrieben und ihre Eigenschaften vorgestellt.

3.1 Experimenteller Aufbau

Für die Erzeugung weicher Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich von 1 – 5 nm (Energiebereich ~ 200 eV – 1200 eV) wurde eine auf laserinduzierten Plasmen basierende XUV-Laborröntgenquelle verwendet. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

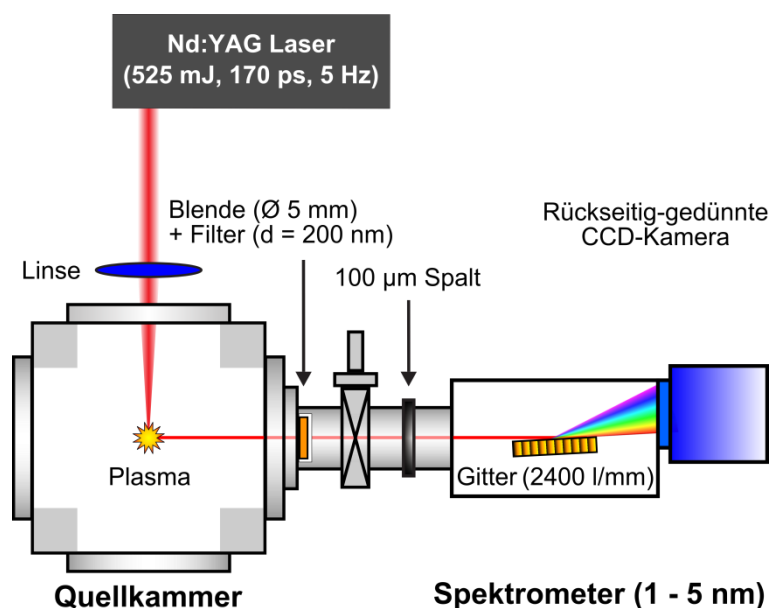


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der auf einem laserinduzierten Plasma basierenden XUV-Laborröntgenquelle.

Die freie Weglänge weicher Röntgenstrahlung in Luft unter Normalbedingungen beträgt aufgrund des großen Wirkungsquerschnitts nur wenige Mikrometer. Der Laboraufbau wurde daher in eine Vakuumkammer integriert, in der alle Versuche bei einem Druck von $< 10^{-3}$ mbar durchgeführt werden. Zur Evakuierung

der Vakuumkammer wurde eine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, 60 l/s) verwendet, der eine Scrollpumpe (Fa. Varian, 420 l/m) nachgeschaltet ist.

3.2 Targetkonzept

Durch das Fokussieren eines Laserstrahls (Abbildung 3.2) können Intensitäten von zwischen 10^{11} W/cm^2 und 10^{15} W/cm^2 im Fokus erzeugt, und hierdurch ein Plasma induziert werden, welches weiche Röntgenstrahlung aussendet. Die grundlegenden Prozesse, die zu einer Ionisierung und Aufheizung des Plasmas führen wurden bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

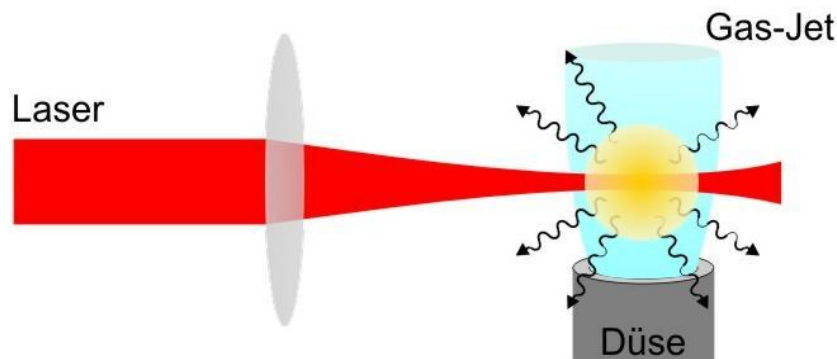


Abbildung 3.2: Schema einer auf einem Gastarget basierenden Laser-Plasma-Quelle, bei der durch die Fokussierung eines Laserstrahls auf ein Target ein heißes und dichtes Plasma im Laserfokus induziert wird [Quelle: LLG e.V.].

Maßgeblich für die erreichbaren Brillanzen und spektrale Emissionseigenschaften einer Laserplasmaquelle ist neben dem Targetmaterial der Aggregatzustand des Targets. Bei der Wahl spielen Kriterien wie die kontinuierliche Zuführung des Targetmaterials unter Vakuumbedingungen, einfacher Targetwechsel, Standzeiten der Quelle, Auftreten von Debris (Cluster und Ionen vom Target) eine Rolle. Es werden in Abhängigkeit des Aggregatzustandes drei Targetkonzepte unterschieden.

Bei einem *Festkörpertarget* handelt es sich meist um ein dünnes Band bzw. Folie [48–50] oder einen Zylinder [51], deren Oberflächen durch den Laserfokus gefahren werden. Durch dieses Targetkonzept lassen sich hohe Brillanzen im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung erreichen.

Bei einem *Flüssigtarget* wird das Targetmaterial über eine Düse in das Vakuum gegeben. Dies kann tröpfchenweise (*massenlimitiertes Target*) [52] oder mit einem kontinuierlichem Strahl erfolgen [53]. Als Materialien werden zum einen verflüssigte Gase (*Kryotargets*) [54–57] verwendet und zum anderen geschmolzene Metalle [58–60]. Der verhältnismäßig hohe Aufwand, der mit dem

Verflüssigen vom Targetmaterial einhergeht ist auch der große Nachteil von Flüssigtargets.

Kleine, hochbrillante Plasmen werden bei der Verwendung von Flüssigkeiten [55, 61] und Festkörpern [48, 62] erzeugt. Grund hierfür ist die hohe Dichte des Targetmaterials im Laserfokus, die eine hohe Absorption und eine schnellere Aufheizung des Plasmas im Vergleich zu Gastargets zur Folge hat. Die Verwendung von Festkörpern und Flüssigkeiten als Target birgt allerdings auch Nachteile. Zum einen können durch Debris optische Komponenten beschädigt werden. Zum anderen muss eine kontinuierliche und präzise Zuführung des Targetmaterials in den Laserfokus gewährleistet sein, damit die Plasmen lagestabil sind.

Im Rahmen dieser Arbeit ist als Targetkonzept Gas gewählt worden. Gastargets stellen eine relativ einfache Alternative dar, da sie wenig Debris erzeugen, einfach zu handhaben sind und die induzierten Plasmen sphärisch, relativ klein und sehr lagestabil sind. Ferner können die spektralen Emissionseigenschaften relativ einfach durch Austauschen des Gases zwischen Linien- und kontinuierlicher Strahlung verändert werden. Die Zuführung des Materials ins Vakuum findet hierbei oft über ein Kurzpulsventil statt [63–65], welches zur Strahlformung mit einer konischen Düse ausgestattet ist. Hierdurch soll einer zu starken Expansion des Gases im Vakuum entgegengewirkt werden [66, 67], da die Effizienz der Absorption von Laserstrahlung im Gas von der Teilchenzahldichte am Ort der Plasmainduzierung abhängt und somit eine höhere Dichte auch eine höhere Brillanz zur Folge hat [4]. Eine höhere Teilchenzahldichte im Laserfokus lässt sich auch durch die Nutzung einer Doppelstrahldüse erreichen, bei der das eigentliche Targetgas von einem weiteren Gas umhüllt wird [68–70]. Die mit einem Gastarget erreichbaren Brillanzen sind im Vergleich zu Festkörper- oder Flüssigkeitstargets vergleichsweise gering.

3.3 Ventil und Targeterzeugung

Als Kurzpulsventil wurde ein piezogetriebenes Ventil nach Art eines Proch-Trickl Ventils (*PT-Ventil*) [11, 71] eingesetzt (Abbildung 3.3). Die Ansteuerung wurde mit einer eigens entwickelten Elektronik durchgeführt, welche die Öffnungszeit des Ventils, dessen Öffnungsfrequenz und die Synchronität zum Laserpuls sicher gestellt hat. Die Öffnungszeit des Ventils ($\sim 900 \mu\text{s}$) wurde so gewählt, dass zum einen möglichst wenig Gas in die Vakuumkammer eingebracht wird, um den Druck so niedrig wie möglich zu halten, und zum anderen ausreichend Gas als Target vorliegt.

Das Plasma wird in einem Abstand von ca. $500 \mu\text{m}$ zur Düse gezündet, da dieser der beste Kompromiss zwischen der Brillanz der Quelle und der Lebensdauer der konischen Düse ist, welche durch schnelle Ionen des Plasmas degradiert. Als Düsenmaterial wurde Wolfram gewählt, da es von allen reinen Metallen den höchsten Schmelzpunkt besitzt ($T_s = 3663 \text{ K}$) und somit die größte Langzeitstabilität gegenüber dem Plasma aufweist.

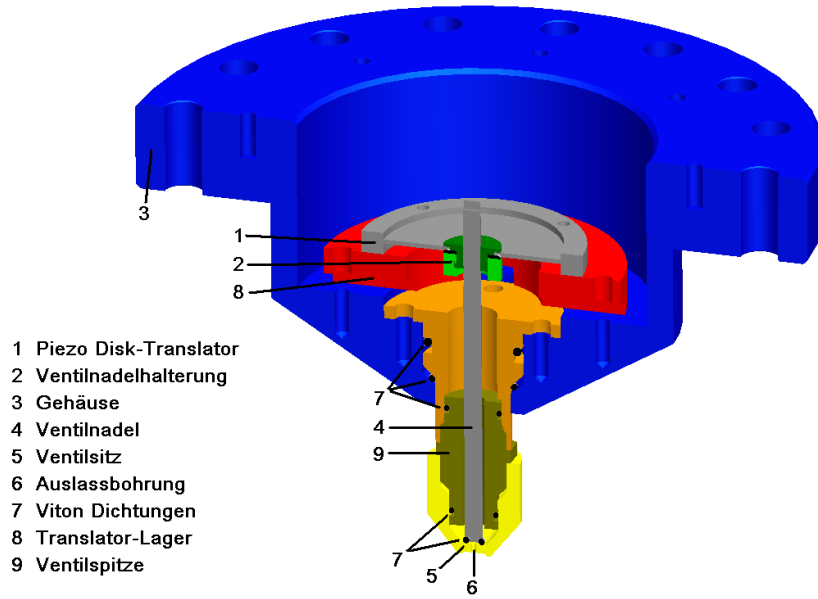


Abbildung 3.3: Schnittdarstellung des piezogetriebenen Kurzpulsventils [11].

3.4 Laser und Fokussierung

Die Erzeugung des XUV-Plasmas erfolgte durch die Fokussierung eines Nd:YAG-Lasers auf ein zeitlich synchronisiertes Gastarget. Die Parameter der für die verschiedenen Versuche eingesetzten Laser sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Am Beispiel des Pikosekunden-Lasers von Ekspla soll der Durchmesser des Laserstrahls im Fokus hergeleitet werden; für die anderen zwei Lasersysteme gilt die Vorgehensweise analog hierzu.

Die Rayleigh-Länge ist die Entfernung entlang der optischen Achse ausgehend von der Strahltaile, nachdem sich der Strahlquerschnitt verdoppelt hat. Betrachtet man den Laserstrahl als Gauß-Strahl, so ergibt sich die Rayleigh-Länge z_R durch

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.1)$$

wobei w_0 der Radius der Strahltaile und λ die Wellenlänge des Laserstrahls ist. Bei einem Strahldurchmesser des Ekspla (nach Aufweitung) von ca. 24 mm und einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ergibt sich somit eine Rayleigh-Länge von $z_R = 425 \text{ m}$. Da die Rayleigh-Länge sehr groß ist im Vergleich zu der optischen Weglänge zwischen Laser und Fokussierung ($\sim 1 \text{ m}$) bzw. zu der Brennweite der Linse ($f = 120 \text{ mm}$), kann der Radius des fokussierten Laserstrahls w_f bei Annahme eines gaußschen Strahls (TEM_{00}) näherungsweise berechnet werden [72] mit

$$w_f = \frac{\lambda}{\pi w_0} f. \quad (3.2)$$

Die Resonatoren der hier verwendeten Nd:YAG-Laser sind zylindrisch, so dass die Laserstrahlen kreisförmig im Querschnitt sind. Die transversalen Moden haben darüber hinaus prinzipiell die Form TEM_{x0} , dementsprechend besitzen die transversalen Moden nur entlang des Radius Knotenpunkte (Abbildung 3.4).

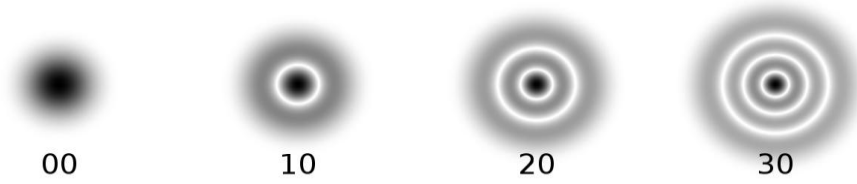


Abbildung 3.4: Transversale Moden der Form TEM_{x0} für Laser mit zylindrischen Resonatoren (Abbildung nach [73]).

Für einen Laserstrahl dieser Form verändert sich Formel (3.2) zu

$$w_f = \frac{\lambda}{\pi w_0} (2x + 1) f \quad (3.3)$$

wobei x die Ordnung der transversalen Mode ist. Mit einem Strahldurchmesser von $w_0 = 24$ mm, der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm, Brennweite der Linse $f = 120$ mm und einer transversalen Mode TEM_{40} ergibt sich für den Ekspla ein Strahlradius im Fokus von $w_f \approx 30$ μ m.

Die Charakterisierung der XUV-Plasmen wurde mit einem XUV-Spektrometer, einer XUV-Diode und einer Lochkamera durchgeführt. Detaillierte Beschreibungen folgen in den Kapiteln 3.5 und 3.6.

Laserinduzierte Plasmen, so wie sie in dieser Arbeit charakterisiert und genutzt werden, sind keine zeitlich und räumlich homogenen Plasmen, da sie sich während der Dauer des Laserpulses stark im Emissionsverhalten und der Ausdehnung verändern. Die EUV-Emission des Plasmas folgt dem Verlauf der Laserintensität [4]. Grund hierfür ist, dass der Anregungsgrad des Plasmas abhängig ist von der Laserintensität (siehe Kapitel 2.2.3) und davon ausgegangen werden kann, dass die Elektronentemperatur und -dichte sich ebenso verhält. Aufgrund der Plasmaexpansion und inverser Bremsstrahlung bzw. Elektronenstoßionisation findet eine Diffusion von Energie weg vom Laserstrahl statt, so dass die Plasmen einen Temperatur- und Dichtegradienten senkrecht zum Laserstrahl aufweisen und somit auch räumlich inhomogen sind.

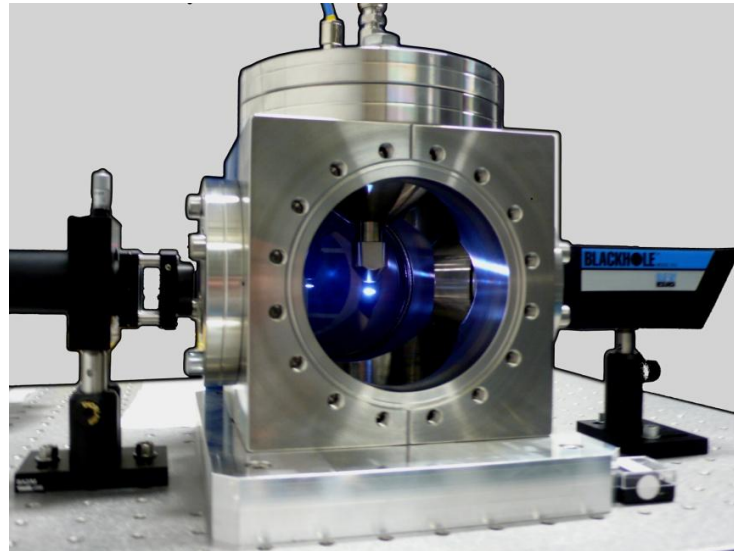


Abbildung 3.5: Aufnahme der Quellkammer, in deren Mitte ein Luftdurchbruch durch die Fokussierung eines Laserstrahls erzeugt wurde. Links ist die Linsenhalterung und rechts die Strahlfalle zu sehen.

Die mit dem Spektrometer aufgenommenen Emissionsspektren sind somit keine eines homogenen Plasmas, sondern eine Überlagerung verschiedenster Plasmazonen und -zeiten mit unterschiedlichen Temperaturen und Dichten. Näheres hierzu in Kapitel 4.2, Seite 42.

Parameter Laser und Fokussierung	Innolas YMR 600	Quantel YG 980	Ekspla SL312P
Maximale Pulsenergie [mJ]	600	1500	525
Pulslänge [ns]	7	8	0,17
Repetitionsrate [Hz]	1	10	5
Wellenlänge [nm]	1064	1064	1064
Strahldurchmesser [mm]	~7-8	~8-9	~24
Rayleighlänge [m]	~42	~53	425
TEM-Mode [Mindestens]	4 0	4 0	4 0
Brennweite Linse [mm]	100	100	120
Strahlradius nach Linse [μm]	80	70	30
Laserintensität im Fokus [W/cm^2]	$3,7 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{14}$

Tabelle 3.1: Die Parameter der für die verschiedenen Versuche eingesetzten Laser.

3.5 Lochkamera

Zur Vereinfachung der Justage und für die geometrische Charakterisierung des Plasmas wurde eine Lochkamera genutzt [4], welche unter einem Winkel von 90° zum Laserstrahl an der Quellkammer befestigt wurde. Der prinzipielle Aufbau der Lochkamera ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die Lochkamera besteht aus einer herkömmlichen CCD-Kamera (Fa. Teli, Pixelgröße $11,6 \times 11,2 \mu\text{m}$), deren Chip mit einem Quantenkonverter beschichtet ist. Die Kamera ist so in einen CF40-Flansch eingefasst, dass sich nur der Chip im Vakuum befindet und somit ein Ausgasen der Kameraelektronik ins Vakuum verhindert wird. Die Abbildung erfolgt über eine Lochblende (Fa. Qioptiq, $\varnothing = 50 \mu\text{m}$), welche an einem teleskopartigen Edelmetalltubus befestigt ist, um eine stufenlose Vergrößerung zu gewährleisten. Auf der Lochblende ist ein Titanfilter (Dicke 200 nm) angebracht, der für die spektrale Filterung genutzt wird und im Bereich des Wasserfensters eine hohe Transmission besitzt (Abbildung 3.10).

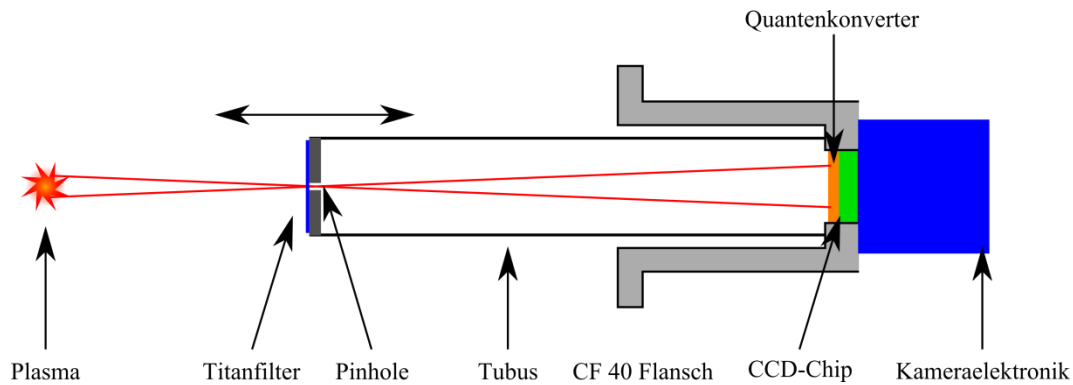


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Lochkamera zur Justage und geometrischen Charakterisierung des Plasmas im XUV.

Das Auflösungsvermögen der Lochkamera kann über das Rayleigh-Kriterium abgeschätzt werden. So entspricht der Mindestabstand der Abbildungen zweier Lichtquellen Δl_{\min} , die gerade noch getrennt wahrgenommen werden können, gleich dem Abstand vom Zentrum eines Beugungsmusters zu seinem ersten Minimum [74]. Dieser Abstand ist definiert durch

$$\Delta l_{\min} = 1,22 \frac{f \cdot \lambda}{D}, \quad (3.4)$$

wobei f der Abstand zwischen der Lochblende und Detektor, λ die Wellenlänge des Lichtes und D der Durchmesser der Lochblende ist. Für die verwendete Lochkamera ergibt sich bei Nutzung einer Lochblende mit dem Durchmesser $50 \mu\text{m}$ und einem Abstand zur CCD von 133 mm für die Wellenlänge 3 nm eine

Auflösungsgrenze von $\Delta l_{\min} \approx 10 \mu\text{m}$. Die Vergrößerung der Lochkamera beträgt $V = 1,5$, sodass die Auflösungsgrenze in der Gegenstandsebene bei $\Delta l_{\min} \approx 6,5 \mu\text{m}$ liegt.

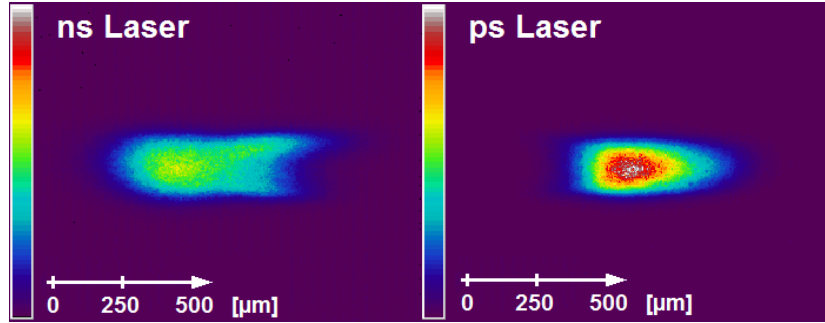


Abbildung 3.7: Lochkamera-Aufnahmen von Kryptonplasmen, induziert durch den Innolas (links) und dem Ekspla (rechts). Die Strahlpropagationsrichtung verläuft von links nach rechts. Die Farbskala gibt die relative Häufigkeit der CCD-Counts wieder, wobei violett null und weiß dem Maximum entspricht.

Die Akquisition und Auswertung der Aufnahmen erfolgt über eine am Laser-Laboratorium entwickelte Software zur Strahlcharakterisierung (*Mr. Beam*) [75]. Abbildung 3.7 zeigt beispielhafte Aufnahmen von Kryptonplasmen, die mit dem Nanosekunden-Laser von Innolas (*Innolas*) und dem Pikosekunden-Laser von Ekspla (*Ekspla*) induziert wurden.

3.6 Spektrometer

Die Emissionsspektren der Plasmen wurden in einem Wellenlängenbereich zwischen 1 - 5 nm (Energiebereich ~200 eV - 1200 eV) mit einem XUV-Spektrometer untersucht. Das Spektrometer besteht aus einem Eintrittsspalt, einem goldbeschichteten, konkaven Reflexionsgitter und einer rückseitig gedünnten CCD-Kamera. Im Folgenden wird der Aufbau beschrieben, die Effizienz, die Lage der Beugungsordnungen und der Einfluss einer spektralen Filterung auf diese diskutiert. Das Auflösungsvermögen des XUV-Spektrometers wird vorgestellt und mit dem von Monochromatoren an Synchrotron-Strahlquellen verglichen.

3.6.1 Aufbau

Der Eintrittsspalt kann stufenlos in seiner Breite zwischen 50 - 300 μm eingestellt werden, um das Auflösungsvermögen zu optimieren. Für den bestehenden Aufbau wurde eine Breite von ca. 100 μm gewählt, damit die vom Plasma kommende weiche Röntgenstrahlung (Abstand Plasma-Spalt ca. 750 mm) das Reflexionsgitter gerade voll ausleuchtet [4]. Der Abstand zwischen Eintrittsspalt und dem Gitter beträgt ca. 237 mm [76].

Das aberrationskorrigierte, goldbeschichtete, konkave Reflexionsgitter (Hitachi) wird unter streifendem Einfall betrieben und steht in einem Winkel von $1,3^\circ$ zum einfallenden Strahl. Die Gitterkonstante variiert über die Breite des Gitters von 2000 l/mm bis 2936 l/mm (mittlere Gitterkonstante ~2400 l/mm) und ist an den Krümmungsradius des Gitters (Krümmungsradius $r=15,92\text{ m}$) angepasst. Hierdurch wird der Eintrittsspalt 1:1 in eine flat-field Ebene mit dem Abstand 235 mm abgebildet, in der sich der CCD-Chip befindet. Das Reflexionsgitter ist für den Wellenlängenbereich zwischen $\lambda=1-5\text{ nm}$ bzw. dem Energiebereich zwischen $E=200-1200\text{ eV}$ ausgelegt.

Die rückseitig gedünnte CCD-Kamera (Fa. Roper Scientific, 2048×512 Pixel, $13\text{ }\mu\text{m} \times 13\text{ }\mu\text{m}$ Pixelgröße) hat im Spektralbereich zwischen 200 eV und 1200 eV eine Quanteneffizienz von 45 % - 80 %, und kann mittels Peltier-Elementen auf bis zu -50°C gekühlt werden, um thermisches Rauschen zu minimieren. Da der CCD-Chip zu schmal ist, um den kompletten Spektralbereich zu detektieren, wird in der Regel der Teilbereich zwischen 200 eV und 1000 eV aufgenommen. Die Kalibrierung des spektroskopischen Aufbaus wurde mit Hilfe der Linienspektren von Stickstoff, Sauerstoff und Neon durchgeführt. Die hierfür verwendeten Referenzdaten der Übergänge sind der Atomic Spectra Database NIST entnommen [77].

3.6.2 Effizienz und Lage der Beugungsordnungen

Die absolute Effizienz des Gitters ist in Abbildung 3.8 zu sehen. In die 0. bis +3. Beugungsordnung des Reflexionsgitters entfallen ca. 60 % der auf das Gitter auftreffenden Strahlung. Die +2. Beugungsordnung des Reflexionsgitters überlagert die +1. Beugungsordnung in einem Energiebereich von ca. 200 eV bis 350 eV der +1. Beugungsordnung (siehe Abbildung 3.9).

Demnach ist der Energiebereich, der von Hitachi mit 200 - 1200 eV angegeben wird, nicht als Spektralbereich des Reflexionsgitters der ohne Störgrößen genutzt werden kann zu verstehen, sondern bezieht sich auf den Wellenlängenbereich, für den das Gitter wirksam ist. Die Messungen zeigen, dass der Spektralbereich des Reflexionsgitters, in dem keine Überlagerungen aus höheren Ordnungen auftreten lediglich 350 - 1200 eV beträgt.

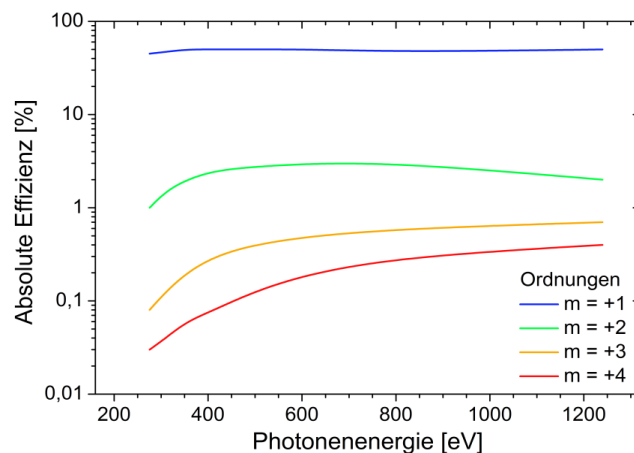


Abbildung 3.8: Darstellung der absoluten Effizienz des Reflexionsgitters [Hitachi].

Durch geeignete Filterung kann der Einfluss der Überlagerung der Beugungsordnungen minimiert werden. Als Filtermaterialien für den Spektralbereich des Wasserfensters werden Aluminium und Titan genutzt. Der Einfluss des jeweiligen Filtermaterials auf die Emissionsspektren der Plasmen werden in Abbildung 3.10 anhand eines Stickstoff-Spektrums demonstriert. Titan hat eine Absorptionskante bei 453 eV und kann in Verbindung mit einem Stickstoff-Plasma genutzt werden, um monochromatische Strahlung zu erzeugen (Abbildung 3.10 rechts).

Titan unterdrückt die Anteile des Spektrums, welche oberhalb der Titan-Absorptionskante liegen (> 453 eV), sodass nur die Spektrallinie N VI in der +1./+2. Ordnung zu sehen ist, die grade vor der Titan-Absorptionskante liegt. Untersuchungen im Energiebereich bis 453 eV werden daher mit einer Titanfilterung durchgeführt.

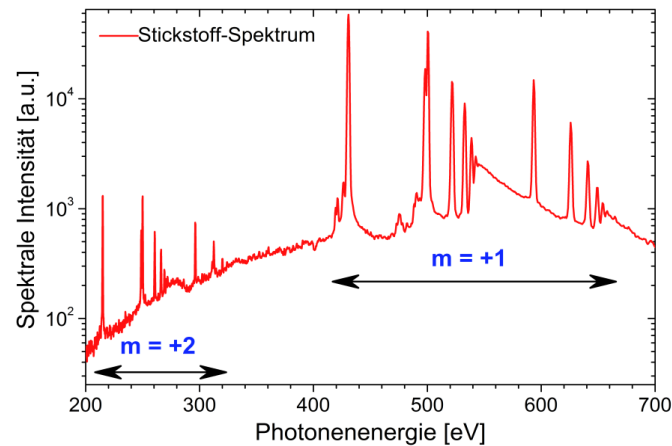


Abbildung 3.9: *Emissionsspektrum eines mit Aluminium gefilterten Stickstoffplasmas. Die X-Achse bezieht sich auf die $m = +1$ Ordnung.*

Aluminium wiederum weist eine sehr hohe Transmission oberhalb von 400 eV auf (Abbildung 3.10 links). Die Emissionslinien des Stickstoffs sind im Gegensatz zur Titanfilterung deutlicher zu erkennen und erstrecken sich bis ca. 350 eV. Spektrale Untersuchungen im Energiebereich zwischen 400 eV und 1200 eV werden daher mit einer Aluminiumfilterung durchgeführt. Auf die Emissionseigenschaften verschiedener Gase wird in Kapitel 4.1.1 genauer eingegangen.

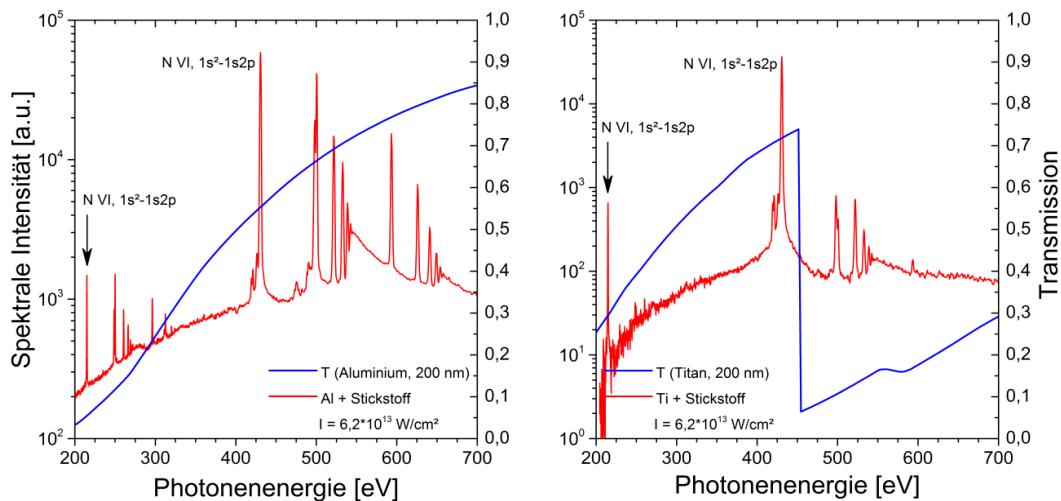


Abbildung 3.10: *Emissionsspektrum eines Stickstoffplasmas nach Filterung durch einen 200 nm dicken Aluminiumfilter (links) und einem Titanfilter (rechts), sowie die jeweilige Transmission des Filters (Transmissionsdaten von [78]).*

3.6.3 Auflösung

Im Spektralbereich der Röntgenstrahlung wird im Allgemeinen die Auflösung eines Spektrometers mit $E/\Delta E$ angegeben, wobei ΔE die Energiedifferenz ist, welche noch grade unterschieden werden kann. Zur Bestimmung der Auflösung des XUV-Spektrometers stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen kann die Halbwertsbreite einer einzelnen Emissionslinie als Maß der Auflösungsfähigkeit herangezogen werden. Zum anderen kann der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Datenpunkten in einem Spektrum bzw. zwischen zwei benachbarten Pixelspalten der rückseitig gedünnten CCD-Kamera bestimmt werden. Beide Methoden sollen hier kurz vorgestellt werden.

Abbildung 3.11 zeigt die Datenpunkte, welche bei der Messung der Stickstoff-Emissionslinie N VI 1s - 1s2p bei $\lambda = 2,8787$ nm bzw. $E = 430,695$ eV mit dem XUV-Spektrometer aufgenommen wurden. Jeder Datenpunkt entspricht hierbei einer Spalte der rückseitig gedünnten CCD-Kamera. Führt man eine Gauß-Anpassung der Datenpunkte durch, so ergibt sich der in rot dargestellte Graph sowie die Halbwertsbreite der Emissionslinie. Diese beträgt für die hier gezeigte Stickstoff-Emissionslinie $\Delta E = 1,08$ eV, was einer Auflösung von $E/\Delta E \approx 400$ entspricht. Die Bestimmung der Auflösung über die Halbwertsbreite dient jedoch nur als erster Anhaltspunkt, da sowohl die Elektronendichte im Plasma (siehe Kapitel 4.1.3, Seite 36) als auch die Dispersion des Gitters einen Einfluss auf die detektierte Linienbreite hat.

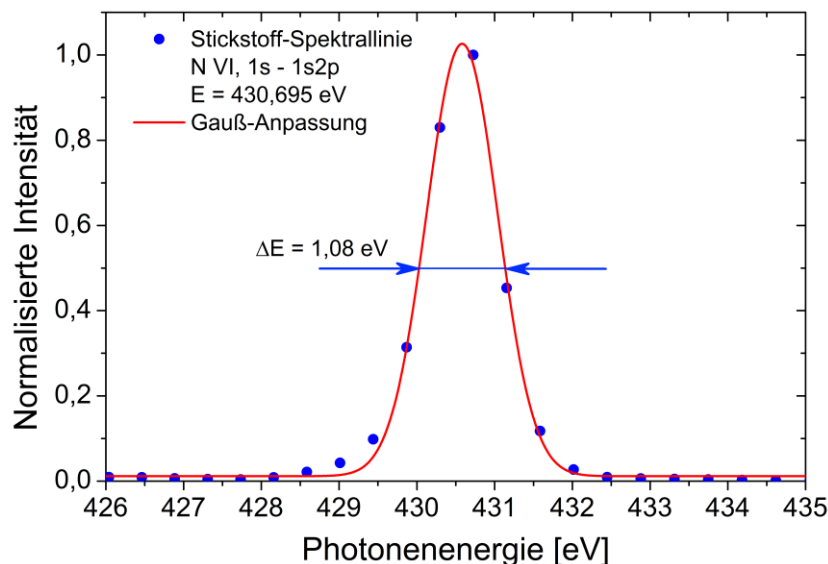


Abbildung 3.11: Bestimmung der Auflösung des XUV-Spektrometers über die Stickstoff-Emissionslinie bei $\lambda = 2,8787$ nm bzw. $E = 430,695$ eV.

Der Energieunterschied im Spektrum zwischen zwei Punkten bzw. Spalten der CCD-Kamera ist nicht über die Breite der Kamera einheitlich, sondern verändert sich stetig. Am unteren Ende des detektierbaren Spektrums (~ 200 eV) beträgt der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Pixelspalten $\Delta E = 0,132$ eV, was einer Auflösung von $E/\Delta E = 1515$ entspricht. Am oberen Ende des detektierbaren Spektrums (~ 1200 eV) beträgt der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Pixelspalten $\Delta E = 2,12$ eV, was einer Auflösung von $E/\Delta E = 566$ entspricht. Die so ermittelte Auflösung variiert stark innerhalb des Spektralbereichs, der mit dem XUV-Spektrometer aufgenommen wird. Dennoch ist diese Art der Auflösungs-Bestimmung vorzuziehen, da sie robust ist gegen äußere Einflüsse und somit stets die gleichen (gerätebezogenen) Werte liefert.

Die hier gezeigten Auflösungen sind ausreichend, um spektroskopische Untersuchungen verschiedenster Art durchzuführen (siehe Kapitel 4 und Kapitel 5). Die erreichten Auflösungen liegen jedoch weit unter denen, die an hoch-brillanten Quellen, wie z.B. Freien Elektron Lasern (FEL) oder Synchrotron-Strahlquellen mit Hilfe von präzisen Monochromatoren erreicht werden. So werden heutzutage, je nach Energiebereich, Auflösungen erreicht von $E/\Delta E = 2.500 - 20.000$ mit sogenannten „*Plane Grating Monochromators*“ [79–81], von $E/\Delta E \geq 40.000$ mit „*Spherical Grating Monochromators*“ [82] und Spitzen-Auflösungen von $E/\Delta E = 100.000$ bei der Nutzung von „*Double-Crystal Monochromators*“ die in Verbindung mit einem „*Large Offset Monochromator*“ verwendet werden [83]. Eine Verwendung dieser Monochromatoren kommt jedoch für den Einsatz in einem XUV-Spektrometer bei Nutzung eines laserinduzierten Plasmas als XUV-Quelle nicht in Frage. Grund hierfür ist die zu geringe Intensität der Quelle, welche eine zu geringe Anzahl von Photonen nach einem solchen Monochromator nach sich ziehen würde.

4 Charakterisierung der XUV-Laborröntgenquelle

Maßgeblich bei der Erzeugung weicher Röntgenstrahlung durch ein laserinduziertes Plasma sind zum einen das Targetelement und zum anderen die Laserintensität im Fokus des Lasers. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss dieser Parameter auf das spektrale Verhalten der XUV-Laborröntgenquelle gezeigt und erläutert. Die Quellbrillanz wird auf verschiedene Art und Weise ermittelt und die Stabilität der Quelle demonstriert. Abschließend wird die Anwendung verschiedenster Optiken für weiche Röntgenstrahlung vorgeführt und diskutiert.

4.1 XUV-Emission

4.1.1 Einfluss des Targetgases

Die spektrale Emissionscharakteristik der Laserplasmaquelle kann leicht durch die Wahl des Targetgases beeinflusst werden. Die Spektren der leichten Elemente mit einer niedrigen Ordnungszahl Z weisen aufgrund der geringen Anzahl elektronischer Übergänge wenige Linien auf, sodass Elemente wie z.B. Stickstoff oder Sauerstoff als Linienstrahler bezeichnet werden können. Mit steigender Ordnungszahl Z steigt auch die Anzahl der beobachtbaren Emissionslinien, da die Anzahl der möglichen Übergänge stark zunimmt. Schwere Elemente, wie z.B. Krypton und Xenon, besitzen sehr viele elektronische Übergänge, so dass die Emissionslinien sehr dicht beieinander liegen. Da u. A. durch Doppler- und Starkverbreiterung die Linien ineinander verlaufen, können die Emissionsspektren der schweren Elemente als kontinuierlich bezeichnet werden (siehe Kapitel 2.2.2).

Um den Einfluss des Targetelementes auf die Emissionseigenschaften laserinduzierter Plasmen im XUV zu untersuchen, wurden Messungen mit den Gasen Stickstoff, Sauerstoff, Neon, Argon, Krypton und Xenon durchgeführt. Als Laser wurde der Ekspla genutzt und alle Spektren wurden im linearen Bereich der CCD-Kamera aufgenommen. Zur spektralen Filterung wurde Aluminium eingesetzt (Dicke 200 nm) und der Ventildruck betrug bei jeder Messung 10 bar. Die Spektren wurden um die Quanteneffizienz der CCD sowie der Transmission des Aluminiums bereinigt, um die reine Emissionscharakteristik der Plasmen zu veranschaulichen. Die Emissionsspektren im Energiebereich zwischen 200 eV und 1000 eV sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

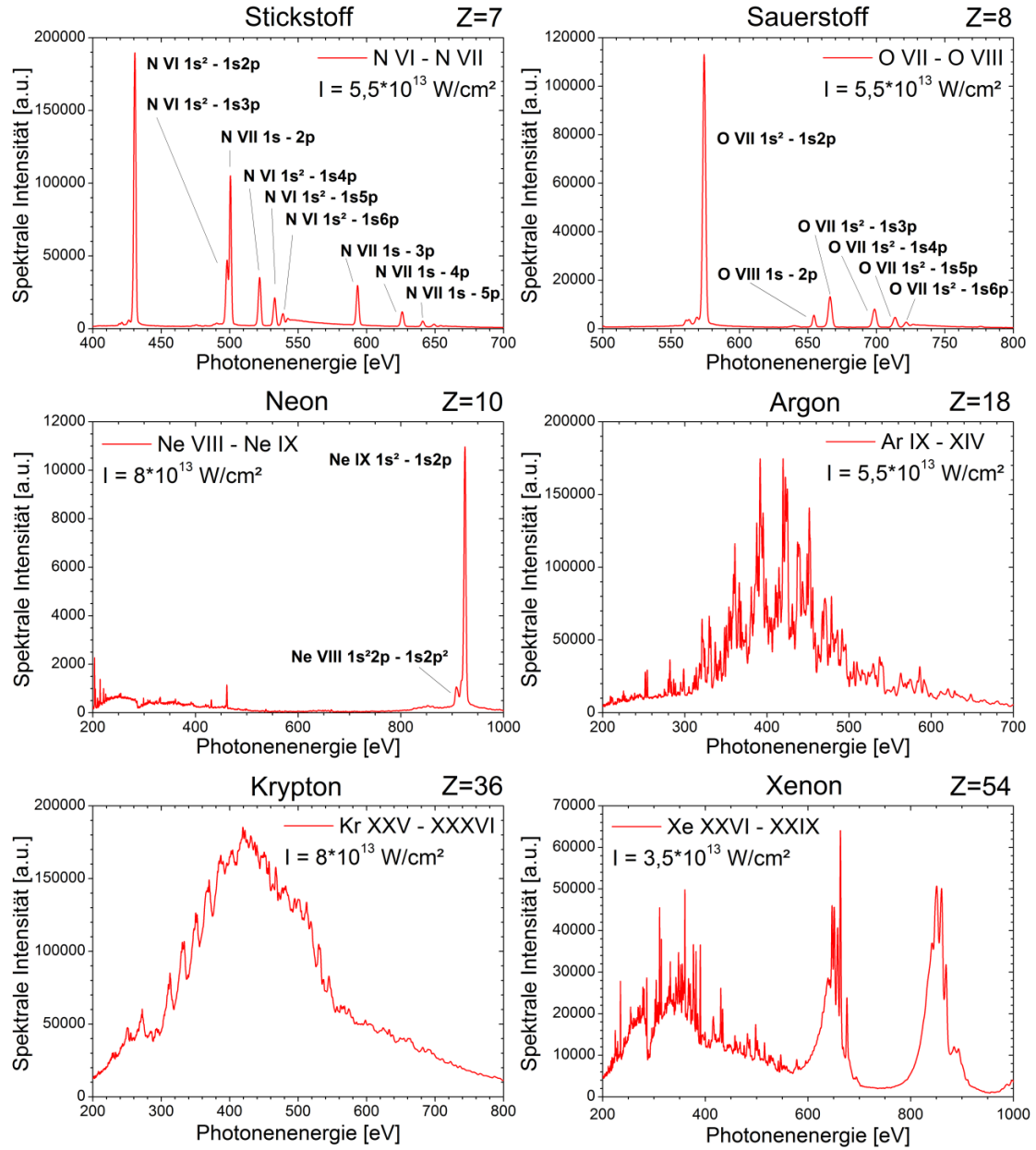


Abbildung 4.1: Die Emissionsspektren verschiedener Gase im Energiebereich zwischen 200–1000 eV. Alle Spektren wurden über 100 Pulse gemittelt aufgenommen.

4.1.2 Einfluss des Gasdrucks

Die Intensität der Emission lässt sich über den Ventildruck im PT-Ventil beeinflussen. Bei steigendem Ventildruck steigt auch die Teilchenzahldichte im ausströmenden Gas, wodurch sich mehr Atome im Laserfokus befinden und somit mehr Energie vom Target aufgenommen werden kann. Dadurch kommt es zu einer effizienteren Aufheizung des Plasmas, was wiederum zu einer Zunahme der spektralen Intensität führt. Durch die Erhöhung des Ventildrucks erhöht sich jedoch auch der Durchmesser des in das Vakuum expandierenden Gasstrahls, sodass es zusätzlich zu einer erhöhten Reabsorption von weicher Röntgenstrahlung im umgebenden Gas kommt. Hierbei kann es, je nach Dichte des umgebenden Targetgases, zu so starken Reabsorptionseffekten kommen, dass die detektierte Emission des Plasmas trotz steigenden Ventildrucks stagniert bzw. abfällt. Dieser Effekt ist für alle Elemente feststellbar und seine Stärke ist abhängig vom Wirkungsquerschnitt des Elements im XUV.

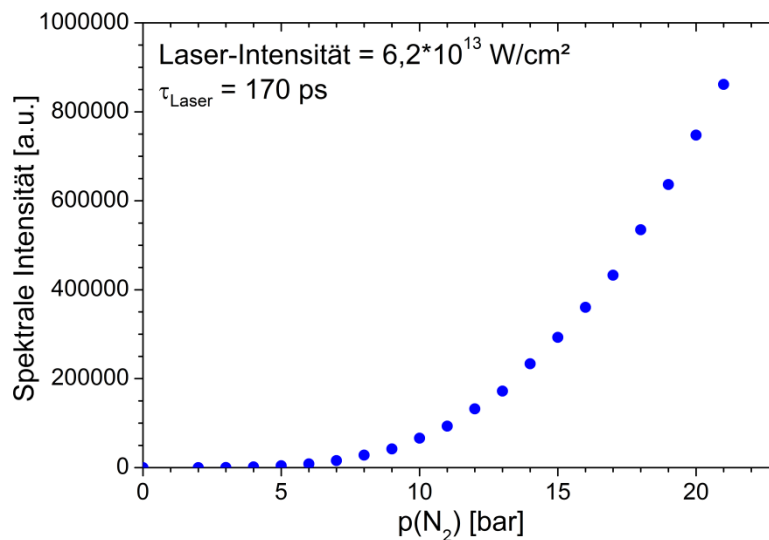


Abbildung 4.2: Die integrierte spektrale Intensität der Stickstofflinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ in Abhängigkeit des Gasdruckes im PT-Ventil. Die Werte sind eine Mittelung über 100 Laserpulse.

In Abbildung 4.2 ist beispielhaft die Abhängigkeit der integrierten spektralen Intensität der Stickstofflinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ vom Ventildruck dargestellt. Bereits ab einem Druck von $p = 2 \text{ bar}$ werden Plasmen gezündet, die jedoch nur eine sehr geringe XUV-Emission aufweisen. Ab einem Druck von $p \approx 15 \text{ bar}$ steigt die XUV-Emission deutlich an. Da eine Stagnation der Intensität in Abhängigkeit des Ventildrucks nicht festgestellt werden konnte, ist daraus zu schließen, dass die ausströmenden Mengen Gas für starke Reabsorptionseffekte nicht ausreichen.

4.1.3 Einfluss der Pulsenergie des Lasers

Maßgeblich bei der Erzeugung weicher Röntgenstrahlung durch ein laserinduziertes Plasma ist neben der Teilchenzahldichte die Laserintensität im Fokus. Je nach erreichter Intensität dominieren unterschiedliche physikalische Prozesse (siehe Kapitel 2.2), was Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Plasmen hat.

Um die Abhängigkeit der spektralen Intensität von der Intensität im Laserfokus zu untersuchen, wurden Messungen mit Stickstoff als Targetgas und dem Ekspla durchgeführt. Die spektrale Intensität der Stickstofflinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Laserintensität im Fokus ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Schon ab einer Laserintensität von $I_{\text{Laser}} = 6 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ wird ein Plasma erzeugt, welches im XUV Spektralbereich emittiert. Die erreichte Emission ist jedoch sehr gering und steigt erst ab einer Intensität von $I_{\text{Laser}} = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ merklich und ab $I_{\text{Laser}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ nahezu linear mit der Laserpulsenergie an. Es ist zu erwarten, dass höhere Intensitäten zu einer Stagnation bzw. Abnahme der Emission bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ führen, da durch höhere Plasmatemperaturen der höhere Ionisierungszustand (VII) effizienter angeregt wird [4, 84], jedoch konnte dies in den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet werden. Grund hierfür ist der Umstand, dass es sich bei den hier erzeugten Plasmen nicht um zeitlich und räumlich homogene Plasmen handelt (siehe Kapitel 3.4 und Kapitel 4.2).

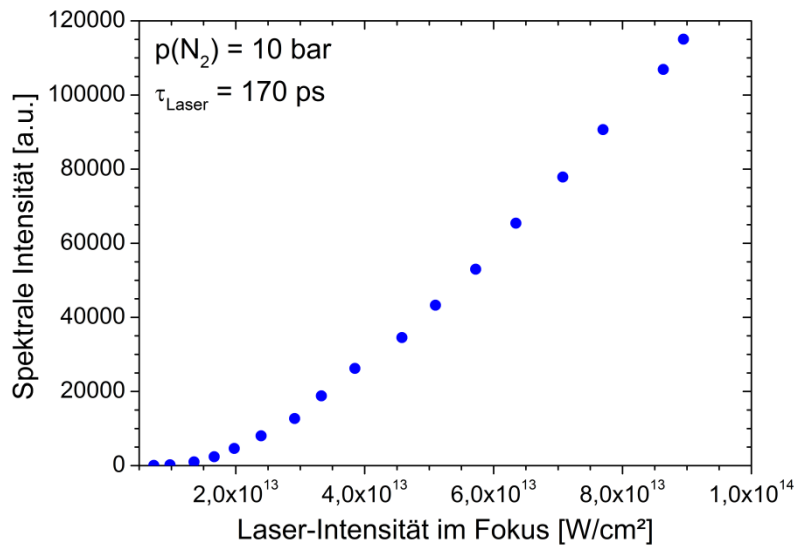


Abbildung 4.3: Die spektrale Intensität der Stickstofflinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Laserintensität im Fokus. Die Werte sind eine Mittelung über 100 Laserpulse.

Abbildung 4.4 zeigt den Einfluss der Laserintensität im Fokus auf die Halbwertsbreite der Stickstoff-Emissionslinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$. Mit steigender Anregung des Plasmas nimmt auch die Halbwertsbreite der Emissionslinie zu. Diese wiederum ist hauptsächlich durch vier Prozesse bestimmt: die natürliche Lebensdauer eines angeregten Zustandes, die Dopplerverbreiterung, die Stoßverbreiterung und die Starkverbreiterung (siehe Kapitel 2.2.2 Seite 16).

Da die natürliche Lebensdauer nicht beeinflusst werden kann und die Dichte der Atome im Target unabhängig ist von der Laserintensität, kommen für die Verbreiterung der Emissionslinie nur noch die Dopplerverbreiterung (i.e. die Temperatur der Ionen) und die Starkverbreiterung (i.e. die Dichte der Elektronen) in Frage. Wie groß der Anteil der einzelnen Prozesse an der Verbreiterung ist, kann durch diese Messung jedoch nicht bestimmt werden. Es zeigt sich jedoch, dass die Bestimmung der Auflösungsfähigkeit des Spektrometers (Kapitel 3.6.3) durch die Halbwertsbreite einer Emissionslinie keine geeignete Methode ist, da diese sehr stark durch das Emissionsverhalten eines Plasmas beeinflusst wird.

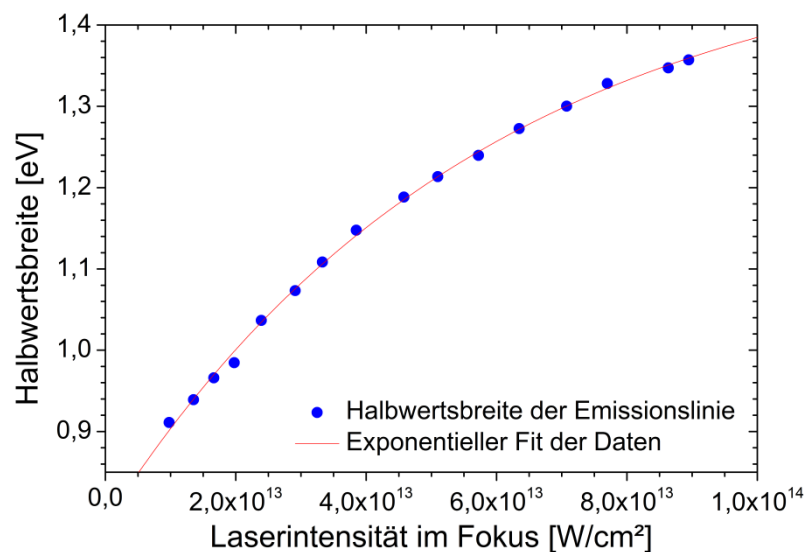


Abbildung 4.4: Die Halbwertsbreite der Stickstoff-Emissionslinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Laserintensität im Fokus.

4.1.4 Einfluss der Pulslänge

Bei der Erzeugung weicher Röntgenstrahlung im Wasserfenster werden Nano-, Piko- und Femtosekunden-Laser angewendet. Hierbei ist eine deutliche Abhängigkeit der Konversionseffizienz von Laserstrahlung in Röntgenstrahlung von der Laserpulslänge zu erkennen [56, 85]. Es werden höchste Konversionseffizienzen bei Gargets mit Nanosekunden-Lasern erreicht, was auf die inverse Bremsstrahlung als Hauptmechanismus zur Plasmaheizung zurückzuführen ist [61, 86].

Um den Einfluss der Laserpulslänge auf die spektrale Intensität von Plasmen zu untersuchen, wurden Messungen mit dem Innolas und dem Ekspla durchgeführt. Bei diesem Vergleich ist es wichtig, sämtliche weiteren Parameter (Fokussdurchmesser, Laserpulsenergie, Targetdicke, etc.) konstant zu halten, um den reinen Einfluss der Pulslänge auf das Emissionsverhalten der Plasmen zu untersuchen. Bei den verwendeten Lasersystemen war es jedoch nicht möglich bei gleicher Laserpulsenergie Emissionsspektren aufzunehmen. Grund hierfür ist der Umstand, dass die Emissionsspektren (je nach Gas) bei einer Pulsenergie des Ekspla von $E = 250$ mJ so intensiv sind, dass es zu einer Übersteuerung der CCD-Kamera kommt. Bei gleicher Pulsenergie des Innolas können jedoch keine Spektren ermittelt werden, da es noch nicht zu einer ausreichenden XUV-Emission kommt. Dementsprechend wurden mit dem Innolas Emissionsspektren bei maximaler Laserpulsenergie ermittelt (450 mJ), wohingegen mit dem Ekspla eine Laserpulsenergie gewählt wurde, bei der die CCD-Kamera noch nicht gesättigt bzw. grade noch im linearen Bereich war.

Die mit dem Innolas und Ekspla erzeugten Emissionsspektren für verschiedene Targetgase werden in Abbildung 4.5 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die insgesamt höhere Intensität der Emissionsspektren bei Nutzung des Ekspla gegenüber dem Innolas. Darüber hinaus kann eine Verlagerung des Maximums zu höheren Energien beobachtet werden. Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei Elementen mit hoher Ordnungszahl Z auf, wie z.B. Argon, Krypton oder Xenon. Ferner treten neue Emissionslinien bei höheren Photonenenergien auf, was im Einzelnen gut beobachtbar ist für Linienstrahler, wie z.B. Stickstoff und Neon.

Die *Stickstoff*Spektren bestehen aus Emissionslinien, die von Übergängen aus H-ähnlichem (VII) und He-ähnlichem (VI) Stickstoff-Ionen herrühren [87]. Die Stärkste des zuletzt genannten ($E = 430,693$ eV) wird unter anderem als quasi-monochromatische Strahlungsquelle für die soft-x-ray microscopy [88] genutzt und ist ein auffälliges Merkmal sowohl im ns-Laser induzierten als auch ps-Laser induzierten Emissionsspektrum. Für das ps-Laser-induzierte Emissionsspektrum sind die N VII Emissionslinien des Stickstoffs stärker, was ein Hinweis auf die höhere Elektronentemperatur im Plasma im Vergleich zur Nutzung des ns-Lasers ist.

Das *Sauerstoff*Spektrum ist aus Emissionslinien aus Übergängen in He-ähnlichem (O VII), und im Falle des ps-Lasers auch aus Linien von H-ähnlichem Sauerstoff (O VIII), zusammengesetzt [87].

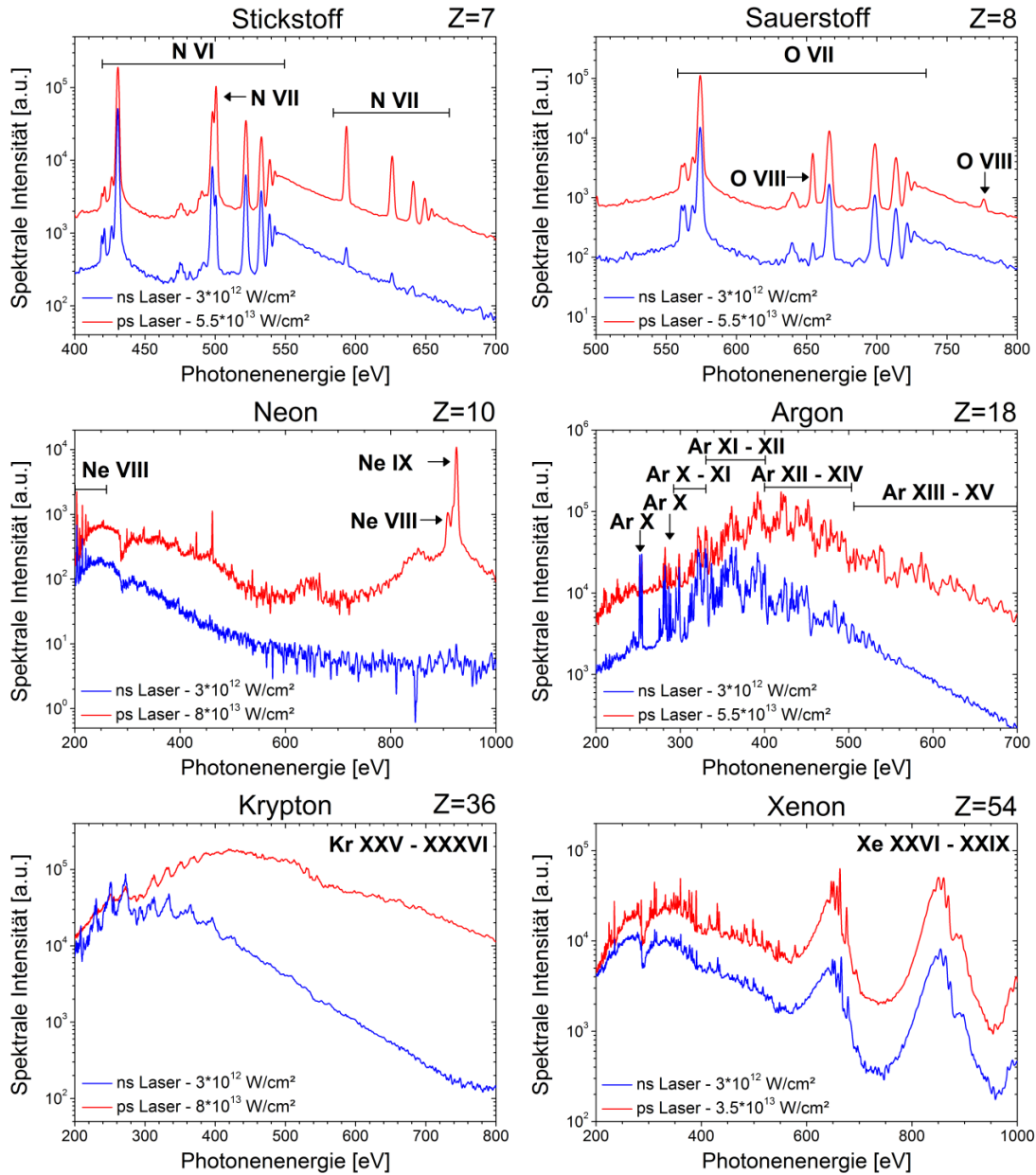


Abbildung 4.5: Emissionsspektren verschiedener Gase zwischen 200 eV–1000 eV jeweils für ns und ps Laserpulse. Die verwendeten Laserpulsenergien ergeben sich aus der maximalen Detektionsgrenze der rückseitig gedünnten CCD. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen, um eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren zu ermöglichen.

Die *Neon*-Spektren unterscheiden sich im Vorhandensein von starken Emissionslinien im hoch-energetischen Spektralbereich (~922 eV). Während beide Spektren Linien aus Li-ähnlichen Neon-Ionen (NeVIII) aufweisen, so zeigt nur

das von ps-Laser induzierte Plasma eine starke Emissionslinie bei $E = 922 \text{ eV}$, die von Übergängen in He-ähnlichen Neon-Ionen (Ne IX) herrühren [89, 90]. Offensichtlich ist die Intensität im Fokus des ns-Lasers unzureichend um zu einer effektiven Aufheizung des Neon-Plasmas zu führen, welches heiß genug ist um Ne VIII zu Ne IX zu ionisieren. Nutzte man Kupfer als Spektralfilter, was eine Absorptionskante bei ca. 930 eV aufweist, so könnte man die Emissionslinie bei $E = 922 \text{ eV}$ herausstellen und als quasi-monochromatischen Linienstrahler nutzen.

Im Gegensatz zu den ersten drei gezeigten Elementen weisen die Spektren von Argon, Krypton und Xenon sehr komplexe Linienstrukturen auf, welche auf die Kombination und Überlappung unzähliger Emissionslinien verschiedenster Ionisationsgrade der Elemente zurück zu führen sind. Da in der Literatur eine umfassende Zuordnung aller Linien fehlt ist eine Zuordnung hier unmöglich. Eine Angabe von Bereichen bestimmter Ionisationsstufen kann hingegen zu einem gewissen Grad durchgeführt werden.

Das *Argon*-Spektrum ist eine Superposition verschiedener Übergängen aus Ne-ähnlichem (Ar IX) zu H-ähnlichem Argon-Ionen (Ar XVIII) [89, 91]. Auch hier lässt sich das Auftreten von Emissionslinien im höher-energetischen Spektralbereich bei Nutzung des ps-Lasers beobachten. Diese stammen wahrscheinlich von B-ähnlichen (Ar XIV) bis H-ähnlichen Argon-Ionen (Ar XVIII).

Das *Krypton*-Spektrum zeigt dieses Schieben zu höheren Energien Ebenso und besteht aus Emissionslinien aus Übergängen von K-ähnlichen (Kr XVIII) bis H-ähnlichen Krypton (Kr XXXVI) [92, 93]. Krypton ist ein ideales Targetgas bei der Nutzung der XUV-Laborröntgenquelle für spektroskopische Untersuchungen an der Kohlenstoff- (284 eV), Stickstoff- (410 eV) und Sauerstoff-K-Kante (543 eV), da das Krypton-Spektrum gleichmäßig und intensiv über den kompletten Spektralbereich des Wasserfensters ist [94].

Das *Xenon*-Spektrum weist sowohl bei Nutzung des ns-Lasers als auch des ps-Lasers charakteristische Xenon-Merkmale auf. Das erste Charakteristikum zwischen 600 eV und 690 eV besteht aus Emissionslinien aus Übergängen in Cu-, Ni- und Co-ähnlichem Xenon (Xe XXVI-Xe XXVIII) [95, 96], wohingegen das zweite (800 eV - 920 eV) von Übergängen in Xenon-Ionen herrührt, welche Ni-ähnlich bis Cr-ähnlich sind (Xe XXVII - Xe XXXI) [95, 97].

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass in jedem einzelnen Fall die höhere Intensität des ps-Lasers zu einer stärkeren Emission in Kombination mit dem Auftreten neuer, höher-energetischerer Emissionslinien, führt. Beide Faktoren sind ein klares Indiz für eine höhere Elektronentemperatur in ps-Laser induzierten Plasmen.

Für den Innolas lässt sich ein Keldysh-Parameter (siehe Kapitel 2.2.3, Formel (2.21)) von $\gamma = 5,1$ für das Ionisationsregime bei Krypton ermitteln. Demnach ist der Hauptionisationsmechanismus im Laserfokus des Innolas bei Krypton die Multiphotonenionisation. Für den Ekspla ergibt sich bei Krypton ein Wert von $\gamma = 0,9$ und somit werden im Laserfokus des Ekspla Feldstärken erreicht, die dem Coulomb-Potential der Kryptonatome entsprechen. Die dominierenden Ionisationsmechanismen werden dementsprechend sowohl die Tunnelionisation als auch die MPI sein. Das ponderomotive Potential sowie der Keldysh-Parameter sind für die genutzten Lasersysteme in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Parameter	Innolas	Quantel	Ekspla
Ponderomotives Potential [eV]	0,27	0,6	9,32
Keldysh-Parameter (Krypton)	5,1	3,4	0,9

Tabelle 4.1: *Das ponderomotive Potential sowie der Keldysh-Parameter bei Krypton für die verschiedenen Lasersysteme.*

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben, führen höhere Intensitäten im Laserfokus zu höheren Ionisationsraten (Formel (2.20)). Daher wird bei Nutzung des Ekspla das Targetmaterial effektiver ionisiert, was dementsprechend eine höhere Zahl freier Elektronen zur Folge hat. Im Zusammenspiel mit dem deutlich höheren ponderomotiven Potential führt dies zu einer effektiveren Aufheizung der Plasmen durch Elektronenstoßionisation bei Nutzung des Ekspla.

4.2 Plasmatemperatur

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung eines Plasmas ist die Elektronentemperatur, da sie als Maß dafür angesehen werden kann, wie stark ein Plasma angeregt bzw. ionisiert ist.

Wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben, handelt es sich bei den hier gezeigten bzw. genutzten Plasmen nicht um zeitlich und räumlich homogene Plasmen. Die mittels Spektrometer aufgenommenen Spektren sind eine Mischung aus Emissionsspektren von verschiedenen dichten und heißen Plasmaregionen, sodass aus den Spektren nur schwer auf eine Temperatur geschlossen werden kann. Versuche, die Plasmatemperatur durch die relativen Intensitäten verschiedener Emissionslinien eines Pikosekunden-Laser-induzierten Stickstoff-Plasmas zu berechnen (Boltzmann-Plot Methode) sind aus diesem Grunde nicht geglückt. Im folgenden Abschnitt soll eine Methode vorgestellt werden, mit der eine Abschätzung zur Elektronentemperatur möglich ist.

Grundlage dieser Methode sind die Annahmen, dass zum einen die Elektronentemperatur und –dichte einen Gradienten von der Mitte des Plasmas nach außen besitzt, und sich zum anderen beide Parameter im Verlaufe der Laserpulsdauer in Abhängigkeit der Laserpulsintensität verändern. Abbildung 4.6 illustriert diese Annahmen.

Oben links ist der Verlauf der Intensität eines Laserpulses während der Dauer des Pulses gegen die Zeit schematisch dargestellt. An diesem Puls sind fünf Zeitpunkte markiert (1 bis 5), für die in den weiteren fünf Bildern die Plasmagröße bzw. ihre Elektronentemperatur (und –dichte) schematisch im Schnitt (i.e. der Laserstrahl läuft ins Bild bzw. aus ihm heraus) gezeigt ist. Es soll hier vereinfachend angenommen werden, dass die Elektronentemperatur im Plasma zu diesen fünf Zeitpunkten in diskrete Zonen eingeteilt ist. Die Zonen sind farblich markiert, wobei die Farbe der jeweiligen Zonen den Anregungsgrad bzw. die Elektronentemperatur andeutet.

Für den Zeitpunkt „1“ wird angenommen, dass das Plasma etwas kleiner ist ($50\text{ }\mu\text{m}$) als der Durchmesser des Laserstrahls im Fokus der Linse ($60\text{ }\mu\text{m}$). Im Zeitpunkt „2“ ist das Plasma expandiert und besteht aus zwei Zonen. Die Innerste ist wieder $50\text{ }\mu\text{m}$ im Durchmesser, wobei die Temperatur hier seit Zeitpunkt „1“ angestiegen ist. Die äußere Zone hat den Durchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ und die Temperatur, die zuvor bei Zeitpunkt „1“ die innerste Zone gehabt hat. Im Maximum der Intensität des Laserpulses zu Zeitpunkt „3“ ist das Plasma weiter expandiert und eine weitere Zone mit dem Durchmesser von $300\text{ }\mu\text{m}$ ist hinzugekommen. Die innerste Zone ist weiter in der Temperatur gestiegen und erreicht hier ihr Maximum, die weiteren zwei Zonen besitzen die Temperaturen der Zonen zu Zeitpunkt „2“. Zum Zeitpunkt „4“ nimmt zwar die Laserintensität wieder ab, doch wird angenommen, dass dies reicht mit Ausnahme der innersten Zone den Status quo der Elektronentemperaturen zu halten. Zuletzt ist zum Zeitpunkt „5“ die Laserintensität so weit gesunken, dass mehr Energie durch (Rekombinations-) Strahlung vom Plasma emittiert wird, als durch den Laserstrahl in das Plasma eingebracht wird. Die Elektronentemperatur in den

Zonen ist daher gesunken und es wird angenommen, dass die äußerste Zone aufgrund dieser Abkühlung nicht mehr zur Emission von XUV-Strahlung beiträgt. Die Durchmesser der zweiten und dritten Zone sind für diese ersten Versuche so gewählt, dass sie ganzzahlige Vielfache des Durchmessers der innersten Zone sind.

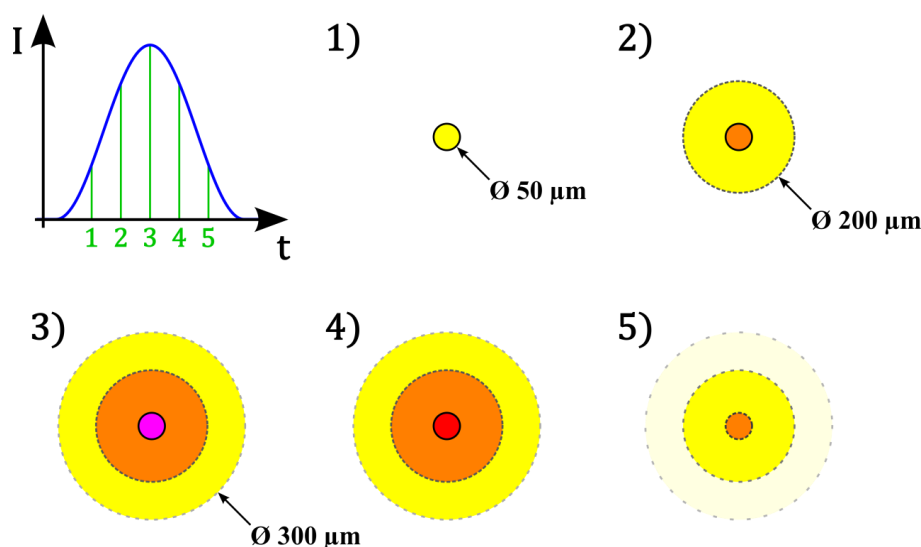


Abbildung 4.6: Schematischer Verlauf der Laserintensität während der Dauer des Pulses (oben links) und die angenommenen Größen und farblich angedeuteten Elektronentemperaturen im Plasma für fünf verschiedene Zeitpunkte des Laserpulses.

Im nächsten Schritt wurden die Flächen der Zonen normiert auf den Flächeninhalt der kleinsten Zone. Diese hat somit die Fläche 1, die zweite Zone hat die Fläche 15 und die dritte Zone die Fläche 20. Nun wurden die Flächen jeder Zone gleicher Elektronentemperatur addiert, was zu den Verhältnissen 1 : 1 : 32 : 71 (Gesamtfläche der höchsten Elektronentemperatur und -dichte zur Gesamtfläche der niedrigsten) geführt hat.

Zu guter Letzt wurden simulierte Spektren von Stickstoff-Plasmen verschiedener Temperatur entsprechend dieser Verhältnisse addiert. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „PrismSpect“ [98] für verschiedenste Elektronentemperaturen und zwei verschiedenen Elektronendichten simuliert (Simulation und Daten von Stephan Brückner, Arbeitsgruppe Viöl der Fakultät Naturwissenschaften und Technik der HAWK Hochschule H/H/Göttingen).

Abbildung 4.7 zeigt das simulierte Emissionsspektrum einer Mischung aus Stickstoff-Plasmen entsprechend der Verhältnisse 1 : 1 : 32 : 71. Als Elektronentemperaturen und -dichten wurden entsprechend dieser Verhältnisse 70 eV (10^{20} e/cm^3), 70 eV (10^{19} e/cm^3), 60 eV (10^{19} e/cm^3) und 50 eV (10^{19} e/cm^3) verwendet. Die Temperaturen wurden so gewählt, dass das simulierte Spektrum

und ein real gemessenes eine möglichst gute Deckung aufweisen. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.7 das Emissionsspektrum eines Stickstoff-Plasmas gezeigt, welches mit dem Ekspla induziert wurde. Die Emissionslinien weisen eine sehr gute Deckung auf, sodass angenommen werden kann, dass die hier gezeigte Vorgehensweise eine gute erste Näherung der reellen Elektronentemperatur und -dichte darstellt. Die Wahl der Elektronentemperaturen und -dichten ist hierbei jedoch nicht beliebig bzw. zufällig; die Wahl anderer (z.B. höherer oder niedrigerer) Temperaturen oder Dichten hat zu drastischen Abweichungen in den Spektren geführt und das hier demonstrierte Spektrum stellt die beste Näherung an das real gemessene Spektrum dar.

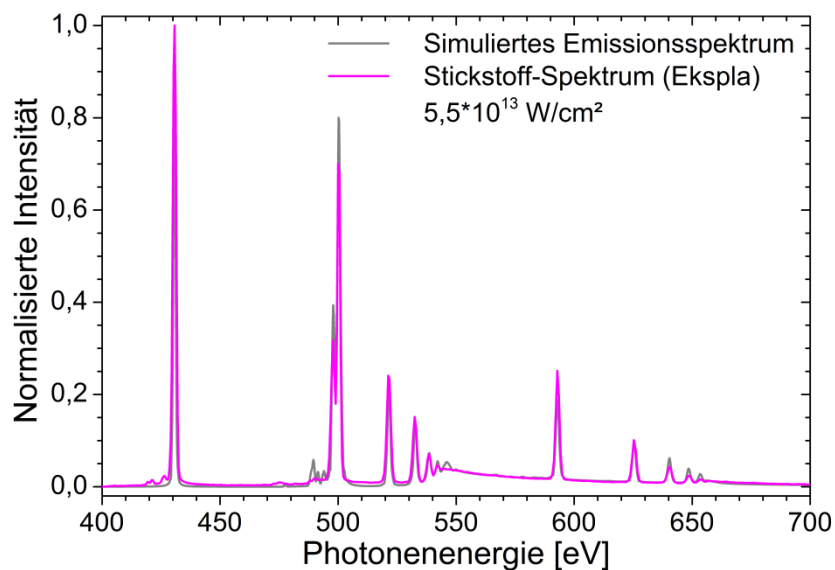


Abbildung 4.7: Vergleich eines real gemessenen Stickstoff-Spektrums (Magenta) und eines simulierten Emissionsspektrums nach der hier vorgeschlagenen Methode.

Eine Verbesserung dieser Methode kann durchgeführt werden, indem man die Einteilung der Zonen und der Zeitpunkte feiner wählt, um sich sukzessive den reell vorherrschenden Zuständen im Plasma anzunähern.

4.3 Brillanz

Eine Größe, um Röntgenquellen miteinander zu vergleichen, die sich z.T. sehr erheblich in der Wellenlänge, spektraler Charakteristik, Divergenz, Kohärenz und Pulslänge unterscheiden, ist die sogenannte Brillanz [2]. Diese gibt an, wie viele Photonen pro Sekunde in einem bestimmten Raumwinkel bezogen auf die Quellgröße und die spektrale Bandbreite (in 0,1% der Zentralwellenlänge) emittiert werden [99]:

$$\text{Brillanz} = \frac{\text{Photonen}}{s \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \text{Quellfläche} \cdot 0,1\% \text{ Bandbreite}} \quad (4.1)$$

Abbildung 4.8 fasst die Spitzenbrillanzen (bezogen auf die Pulslänge) und die mittleren Brillanzen (bezogen auf die Wiederholfrequenz) verschiedenster Röntgenquellen zusammen, wobei hier nicht nur die bisher vorgestellten Laborröntgenquellen, sondern auch Synchrotron-Strahlquellen aufgeführt sind.

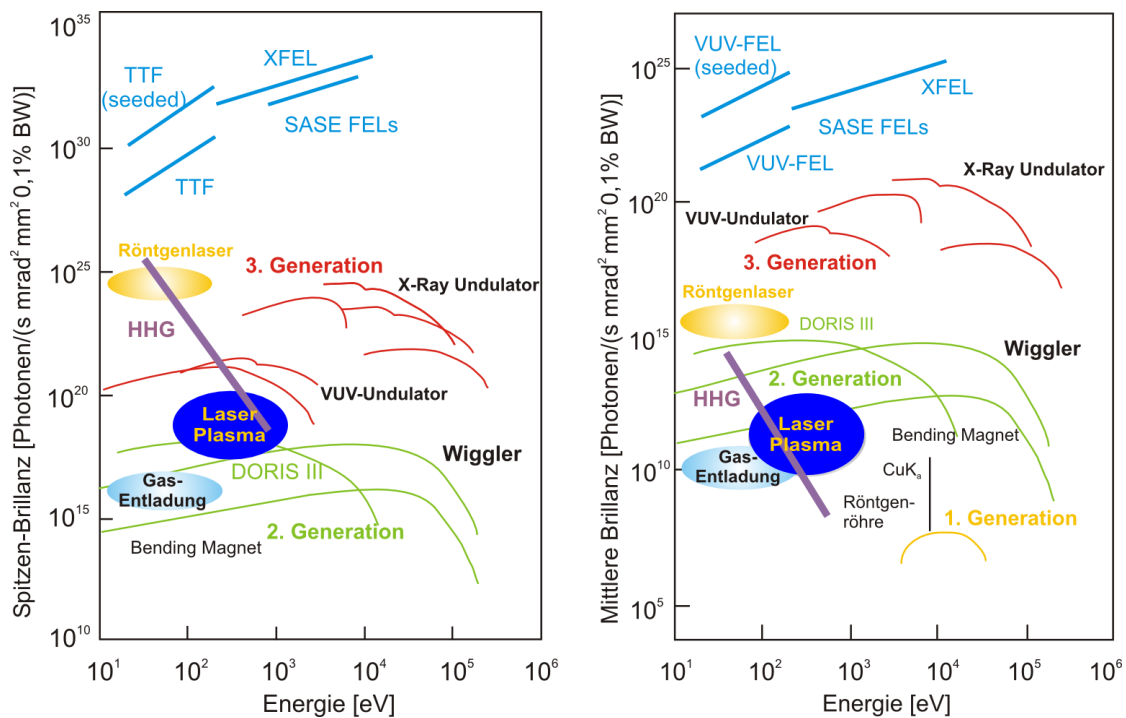


Abbildung 4.8: Vergleich der Spitzen- bzw. mittleren Brillanz von Röntgenquellen in Abhängigkeit der Photonenenergie der emittierten Photonen [4, 100].

4.3.1 Bestimmung mittels XUV-Diode

Um einen Vergleich zu anderen Laborröntgenquellen durchführen zu können, wurden die Photonenflüsse und Brillanzen der XUV-Laborröntgenquelle mit drei verschiedenen Nd:YAG Lasern ermittelt.

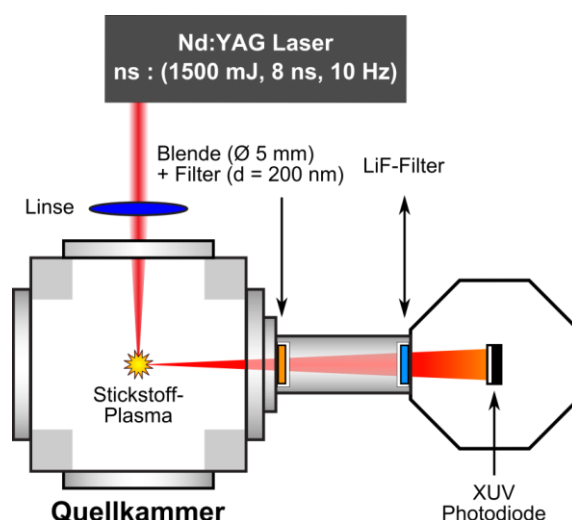


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Bestimmung der Brillanz der XUV-Laborröntgenquelle.

Zur Detektion der weichen Röntgenstrahlung wurde eine XUV-sensible Photodiode (IRD AXUV 100) verwendet (Abbildung 4.9). Als Quelle diente ein Stickstoff-Plasma, welches mittels Titan (Dicke 200 nm) spektral gefiltert wurde. Zu Beginn der Untersuchungen wurde in Kombination mit einem Lithiumfluorid-Filter, der nur im sichtbaren Spektralbereich transmittiert, das von sichtbarer Strahlung verursachte Diodensignal ermittelt. Dieses Signal diente der Korrektur und ermöglichte eine Bestimmung des vom XUV erzeugten Signals.

Plasmaparameter	Innolas	Quantel	Ekspla
Photonenfluss [Photonen/Puls \cdot sr]	$5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$
Plasmadurchmesser (FWHM) [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	470 \times 190	450 \times 200	310 \times 150
Spitzen-Brillanz [Photonen/s \cdot mrad $^2 \cdot$ mm $^2 \cdot$ 0,1% BW]	$1 \cdot 10^{15}$	$6,4 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{18}$

Tabelle 4.2: Experimentelle Parameter der drei eingesetzten Lasersysteme und die hiermit erreichten Durchschnitts-Brillanzen von titangefiltertem Stickstoffplasma (2,8787 nm, NVI $1s^2-1s2p$).

In Tabelle 4.2 sind die so ermittelten Werte für den Photonenfluss bzw. der Spitzen-Brillanz für die drei Laser wiedergegeben, sowie die dazugehörigen Plasmagrößen. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.3 Brillanzen von verschiedenen anderen Laborröntgenquellen aufgelistet. Für die ersten drei (gepulsten) Systeme wurde die Brillanz zur besseren Vergleichbarkeit in Photonen/(Puls•sr) umgerechnet. Die originalen Werte sind den jeweiligen Quellen zu entnehmen. Bei den letzten zwei Systemen handelt es sich um cw-Quellen, was bei einem Vergleich zu bedenken ist.

Autor	λ [nm]	Quellentyp	Target	Brillanzen
Benk (2008) [101]	2,88	Gasentladung	Stickstoff	$4,3 \cdot 10^{13}$ Ph/(Puls•sr)
Bertilson (2011) [102]	2,45	LPP	Stickstoff	10^{12} Ph/(Puls•sr)
Rajyagaru (2004) [103]	13,5	LPP	Wasser	$3,3 \cdot 10^{11}$ Ph/(Puls•sr)
Tuohimaa (2008) [104]	0,1	e ⁻ -Beam	Methanol	$5,4 \cdot 10^{11}$ Ph/(sr•mm ² •s•0,1%BW)
Skoglund (2010) [105]	2,36	e ⁻ -Beam	Wasser	$3 \cdot 10^{15}$ Ph/(sr•mm ² •s•01,%BW)

Tabelle 4.3: Brillanzen verschiedenster Laborröntgenquellen der letzten Jahre.

In folgenden Messungen (ohne Lithiumfluorid) wurden die Photonenflüsse und Spitzen-Brillanzen bestimmt (Tabelle 4.2). Die Brillanzen ergeben sich durch eine Miteinbeziehung der Quellfläche und Pulslänge sowie der Umrechnung von Steradian in Millirad².

4.3.2 Bestimmung mittels Spektrometer

Für die Bestimmung der Brillanz mit dem Spektrometer stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen kann eine Kreuzkalibration mit der XUV-Diode durchgeführt werden. Hiernach ließe sich die Brillanz über einen Proportionalitätsfaktor zwischen spektraler Intensität und z.B. der Stickstofflinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ aus einem später ermittelten Spektrum bestimmen. Zum anderen ist eine Berechnung der Brillanz möglich, wenn alle Parameter des Spektrometers und des Aufbaus bekannt oder hinreichend genug bestimmbar sind.

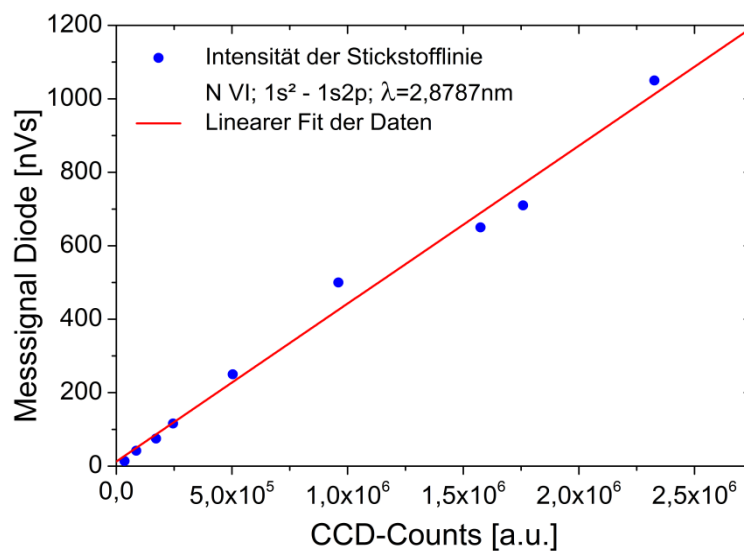


Abbildung 4.10: *Spektrale Intensität der Stickstofflinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ aufgetragen gegen das jeweils synchron ermittelte Diodensignal.*

Die Kreuzkalibration wurde zwischen dem XUV-Spektrometer und der XUV-Diode durchgeführt. Hierzu wurde ein Stickstoffplasma verwendet, welches mit einem Titanfilter (Dicke 200 nm) spektral gefiltert wurde. Für verschiedene Laserintensitäten im Fokus des Quantel wurden die CCD-Zählungen der Stickstoff-Spektrallinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$ und das Messsignal der XUV-Diode über 100 Pulse aufgenommen und gemittelt. Trägt man die spektrale Intensität der Stickstoff-Emissionslinie gegen das Diodensignal auf, lässt sich eine Eichkurve anpassen (siehe Abbildung 4.10), die bei einer Umrechnung von Stickstoffspektren in eine Brillanz bzw. einen Photonenfluss herangezogen werden kann.

Die zweite Möglichkeit besteht aus der Berechnung der Brillanz über die Parameter des Laboraufbaus und einem Spektrum über die Formel

$$\text{Photonenfluss} \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{Puls} \cdot \text{sr}} \right] = \frac{\int I_{\text{Emissionslinie}}}{\eta_{\text{CCD}} \cdot \eta_{\text{Gitter}} \cdot \Omega \cdot \tau_{\text{Krypton}} \cdot \tau_{\text{Titan}} \cdot \tau_{\text{Mesh}}} \quad (4.2)$$

mit der integrierten spektralen Intensität I der Stickstoff Emissionslinie bei $\lambda = 2,8787 \text{ nm}$, der Quanteneffizienz der CCD η_{CCD} bei λ , der Effizienz η_{Gitter} des Reflexionsgitters bei λ , der Transmission τ_{Krypton} von Krypton bei einem Druck von $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und dem Abstand zwischen Plasma und CCD-Kamera, der Transmission τ_{Titan} von 200 nm Titan und der Transmission τ_{Mesh} des Gitters, auf dem das Titan aufgebracht ist. Hierbei ist die Genauigkeit der Berechnung abhängig von der Präzision, mit der die Parameter des spektroskopischen Aufbaus bestimmbar bzw. zugänglich sind. Die Parameter, die für Berechnungen genutzt wurden, sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Werte, denen eine Tilde vorausgeht, sind nicht exakt bestimmbar, da Angaben der Hersteller fehlen oder ungenau vorliegen.

Parameter	Wert
Quanteneffizienz CCD bei $\lambda \approx 2,9 \text{ nm}$ (Princeton Instruments)	$\sim 58 \%$
Füllfaktor CCD (Princeton Instruments)	1
Ausgelesene Pixel [Zeilen]	450
Absolute Effizienz Reflexionsgitter bei $\lambda \approx 2,9 \text{ nm}$ (Hitachi)	$\sim 1,4 \% - 2 \%$
Raumwinkel, der in der Ebene des Gitters bestrahlt wird [sr]	$\sim 8,6 \cdot 10^{-6}$
Transmission von 1200 mm Krypton bei $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ (CXRO)	99 %
Transmission 200 nm Titan bei $\lambda = 2,88 \text{ nm}$ (CXRO)	71,8 %
Transmission Mesh (Plano)	$\sim 85 \%$

Tabelle 4.4: *Parameter, die in die Berechnung der Brillanz mittels Spektrometer eingehen.*

Um die Durchführbarkeit dieser Methode zu untersuchen, wurde die zeitgleiche Messung des XUV-Diodensignals und eines Spektrums wiederholt. Die Berechnungen der Photonenströme aus der Diodenmessung und der Spektrometerberechnung sind in Abbildung 4.11 in Abhängigkeit der Laserintensität gezeigt.

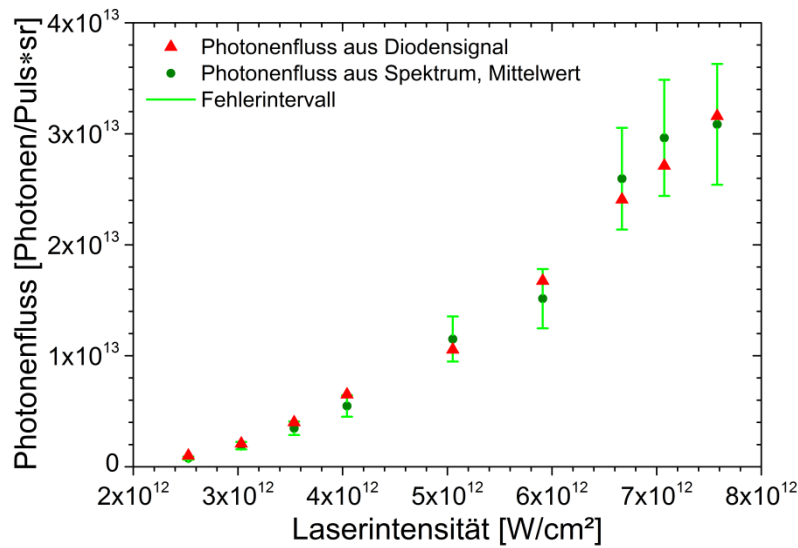


Abbildung 4.11: *Ermittelter Photonenfluss aus dem Diodensignal (rot) und über das Spektrometer (grün). Das Diodensignal und das Stickstoff-Spektrum wurden jeweils über 100 Pulse gemittelt. Ein Fehlerintervall konnte für die Diodenmessung nicht bestimmt werden.*

Der Photonenfluss aus der Spektrometerberechnung ist in Grün dargestellt mit jeweils dem sich aus der Unsicherheit der Daten herrührenden Fehler. Der größte Anteil an diesem Fehler rührt aus der Ungenauigkeit her, mit der die absolute Effizienz des Reflexionsgitters bei $\lambda = 2,9 \text{ nm}$ aus den Daten des Herstellers bestimmt werden kann. Das sich hieraus ergebene Fehlerintervall beträgt $\pm 17,6\%$ bezogen auf den Mittelwert. Die Photonenflüsse weichen im Mittel um $10,8\%$ bezogen auf den Diodenmesswert (Abbildung 4.11, rot) voneinander ab. Eine Bestimmung der Photonenflüsse bzw. Brillanzen einer Quelle können dementsprechend auch mit geringen Einschränkungen mit dem Spektrometer durchgeführt werden.

Inwieweit auch alte Messungen zur Bestimmung der Brillanz oder des Photonenflusses herangezogen werden können, sofern alle veränderlichen Parameter bekannt sind, soll an einer alten Diodenmessung und einem Stickstoff-Emissionsspektrum aus der gleichen Untersuchung [4] demonstriert werden. Als Photonenfluss wurde damals mittels XUV-Diode $5 \cdot 10^{11}$ Photonen/Puls \cdot sr bestimmt. Aus dem Spektrum wiederum ergibt sich durch Berechnung mit der spektralen Intensität der Stickstoff NVI Linie (ca. 36000), den ausgelesenen Pixeln (300) und dem Abstand ($a = 645 \text{ mm}$) ein Photonenfluss von $5,6 \cdot 10^{11}$ Photonen/Puls \cdot sr, was einer Abweichung von 12% bezogen auf den durch das Diodensignal berechneten Photonenfluss entspricht.

Der Vergleich der berechneten Werte zeigt, dass es prinzipiell möglich ist den Photonenfluss bzw. die Brillanz auch ohne eine XUV-Diode zu ermitteln. Hierzu

können mit dem Spektrometer gemessene Spektren herangezogen werden, sofern sämtliche Parameter bestimmbar sind.

Aus diesem Grund sind aus den bereits in Kapitel 4.1.4 gezeigten Emissionsspektren (Stickstoff-Xenon) für die dort angegebenen Ionisations-Spezies für je den ns-Laser und ps-Laser die Photonenflüsse berechnet worden. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Element	Spezies	Energie [eV]	Photonenfluss	Photonenfluss
			ns-Laser Ph/(pulse · sr)	ps-Laser Ph/(pulse · sr)
Stickstoff	N VI	430,695	$6,1 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
Stickstoff	N VII	500	$7,4 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
Sauerstoff	O VII	574	$1,5 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
Neon	Ne IX	922	n. a.	$1,1 \cdot 10^{11}$
Argon	Ar IX - XXXVI	200 - 700	$3 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{14}$
Krypton	Kr XVIII-XXXVI	200 - 800	$1,1 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{14}$
Xenon	Xe XXVI - XXVIII	600 - 690	$9 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{12}$
Xenon	Xe XXVII - XXXI	800 - 920	$7,2 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^{12}$

Tabelle 4.5: Berechnete Photonenflüsse für die Targetgase Stickstoff bis Xenon für die in Kapitel 4.1.4 näher definierten Energiebereiche und Ionisations-Spezies.

4.4 Quellstabilität

Bei Langzeituntersuchungen oder Pump-Probe-Experimenten werden mitunter viele Tausend Einzelspektren aufgenommen bzw. gemittelt. Hierbei ist es wichtig, dass die XUV-Laborröntgenquelle sehr stabil läuft und die Intensität jedweder Wellenlänge über die Zeit konstant bleibt, um eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Da Quellen jeglicher Art aber Instabilitäten aufweisen, sei es z.B. durch Alterung oder Beeinflussung der Intensität durch äußere Parameter (Laserleistung, Gasdruck, etc.), ist es sinnvoll die Stabilität einer Quelle zu überwachen, um somit gegebenenfalls eine Korrektur bzw. Normalisierung durchzuführen [1]. Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur Puls-zu-Puls-Stabilität und zur Langzeitstabilität der XUV-Laborröntgenquelle vorgestellt.

4.4.1 Puls-zu-Puls-Stabilität

In einer ersten Versuchsreihe wurde überprüft, welche Puls-zu-Puls-Stabilität das laserinduzierte Plasma in Abhängigkeit der Laserwiederholfrequenz aufweist. Hierzu wurde der Ekspla bei einer Laserintensität im Fokus von $I = 3,4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ genutzt, wobei als Targetgas Krypton verwendet wurde ($p = 10 \text{ bar}$). Mittels des XUV-Spektrometers wurden 500 Einzelpulse bei jeweils 1 Hz und 5 Hz aufgenommen. Als spektrale Filterung diente ein 200 nm dicker Aluminiumfilter.

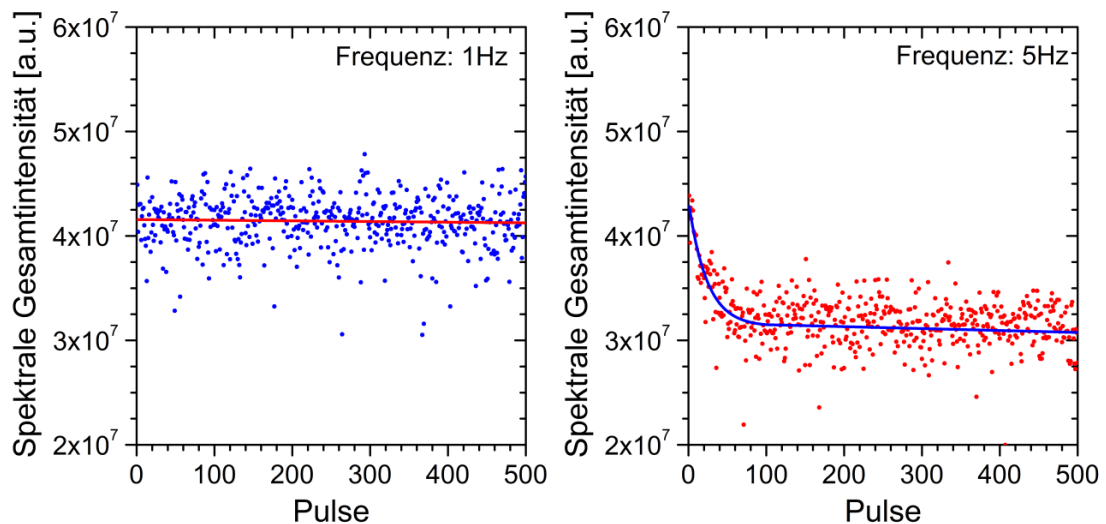


Abbildung 4.12: *Spektrale Gesamtintensität von 500 Einzelspektren eines Kryptonplasmas bei Nutzung des Ekspla bei 1 Hz (links) und 5 Hz (rechts). Zur Veranschaulichung sind zudem gleitende Mittelwerte aufgetragen.*

Die aufgenommenen Spektren wurden über die Energie integriert, um die spektrale Gesamtintensität zwischen 200 eV und 1000 eV für jeden Einzelpuls zu ermitteln. Abbildung 4.12 zeigt die spektrale Gesamtintensität der Einzelpulse für die Verwendung des Lasers bei 1 Hz und 5 Hz in Abhängigkeit der Zeit.

Bei einer Repetitionsrate von 1 Hz beträgt die durchschnittliche spektrale Gesamtintensität der Krypton-Einzelspektren $4,1 \cdot 10^7$ CCD-Zählungen bei einer Standardabweichung von 5,9 % (Abbildung 4.12 links). Im Verlauf der 500 Pulse nimmt die durchschnittliche Intensität um 0,78 % ab, was einer Puls-zu-Puls-Veränderung von durchschnittlich 633 CCD-Zählern entspricht.

Parameter	1 Hz	5 Hz
Durchschnittliche spektrale Gesamtintensität [CCD-Zählungen pro Puls]	$4,1 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$
Standardabweichung vom Mittelwert	5,9 %	8,3 %
Veränderung der Intensität während 500 Pulsen	-0,78 %	-27,2 %
Kammerdruck während des Betriebs [mbar]	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Transmission 1200 mm Krypton @ 200 eV	93 %	74 %
Transmission 1200 mm Krypton @ 1000 eV	99,5 %	98 %

Tabelle 4.6: *Durchschnittliche spektrale Gesamtintensitäten, deren Veränderungen für 1 Hz und 5 Hz, sowie der Einfluss des Kammerdrucks auf die Transmissionseigenschaften im Laboraufbau.*

Die durchschnittliche spektrale Gesamtintensität bei einer Repetitionsrate von 5 Hz ist um ca. 30 % niedriger als bei 1 Hz und beträgt $3,2 \cdot 10^7$ CCD-Zählungen für Krypton-Einzelspektren (Abbildung 4.12 rechts). Die Standardabweichung ist zudem mit ca. 8,3 % höher, als bei 1 Hz. Während der ersten 20 Sekunden verändert sich die spektrale Gesamtintensität bei 5 Hz deutlich um -26,5 %. Dies ist auf den steigenden Druck im Aufbau zurückzuführen, der aufgrund des mit 5 Hz eingebrachten Gastargets entsteht (siehe Tabelle 4.6). Der höhere Druck zieht eine niedrigere Transmission weicher Röntgenstrahlung zwischen dem Plasma und der rückseitig gedünnten CCD des XUV-Spektrometers aufgrund des sehr hohen Wirkungsquerschnitts mit Materie nach sich. In den folgenden 400 Pulsen sinkt die durchschnittliche Intensität stetig weiter, wenn auch langsamer, um noch einmal 1,73 %. Dies entspricht einer Abnahme von durchschnittlich 1856 CCD-Zählern von Puls-zu-Puls und ist somit um den Faktor 3 größer, als die durchschnittliche Abnahme bei 1 Hz. Die niedrigere durchschnittliche spektrale Gesamtintensität eines Einzelpulses bei einer Repetitionsrate von 5 Hz ist somit zum überwiegenden Teil auf die Repetitionsrate selbst zurück zu führen.

Die Streuung um die eingezeichneten Mittelwerte ist sowohl auf Schwankungen der Laserpulsenergie als auch auf die turbulenten Strömungen im Gastarget zurückzuführen.

4.4.2 Langzeit-Stabilität

Für die Untersuchung der Langzeit-Stabilität wurde eine Messreihe über 90 Minuten bei 1 Hz und 5 Hz aufgenommen, wobei für jeweils eine Minute die durchschnittliche spektrale Gesamtintensität eines Einzelpulses berechnet wurde. Der Verlauf der spektralen Gesamtintensitäten der gemittelten Einzelpulse über den Messzeitraum von 90 Minuten ist in Abbildung 4.13 zu sehen.

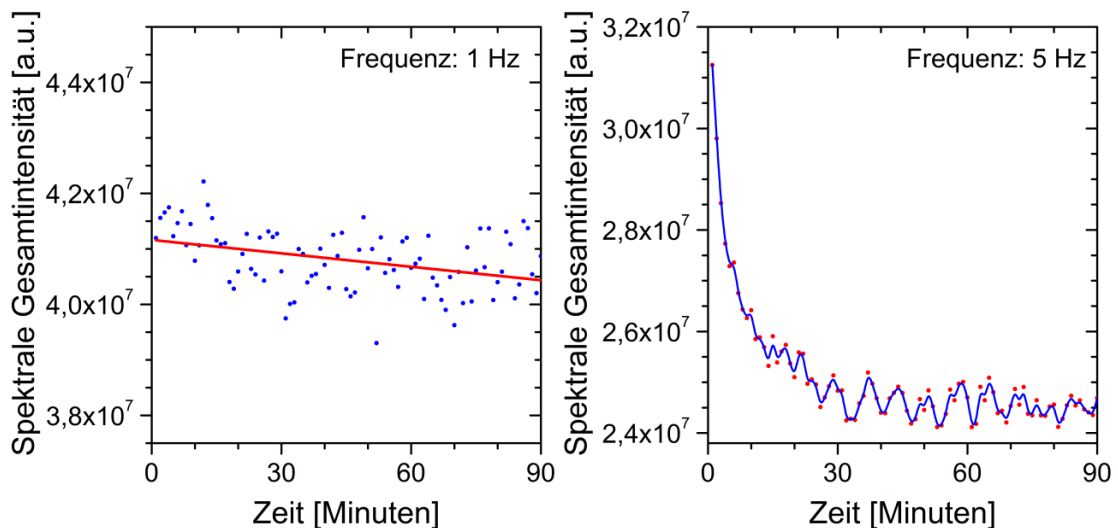


Abbildung 4.13: Die durchschnittliche spektrale Gesamtintensität eines Krypton-Einzelpulses während einer Minute für 1 Hz (links) und 5 Hz (rechts). Die Punkte geben die Gesamtintensität wieder während die Trendlinien zur Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung eingefügt wurden.

Bei einer Repetitionsrate von 1 Hz beträgt die durchschnittliche spektrale Gesamtintensität eines Krypton-Einzelpulses wie bereits bei den Puls-zu-Puls Untersuchungen $4,1 \cdot 10^7$ CCD-Zählungen bei einer Standardabweichung von 1,3 %. Während der 90 Minuten nimmt die durchschnittliche Einzelpulsintensität um 0,78 % ab, und verändert sich somit nur wenig im Verlauf der Messreihe (Abbildung 4.13 links).

Der Verlauf der spektralen Gesamtintensität bei einer Repetitionsrate von 5 Hz unterscheidet sich hierzu deutlich. Die spektrale Gesamtintensität eines Krypton-Einzelpulses beträgt durchschnittlich $2,5 \cdot 10^7$ CCD-Zählungen und ist somit - wie

schon bei den Puls-zu-Puls Untersuchungen - deutlich niedriger, als bei 1 Hz. Die Standardabweichung beträgt 4,7 % und ist somit um das Dreifache höher, als bei einer Repetitionsrate von 1 Hz (Tabelle 4.7).

Im Verlauf der spektralen Gesamtintensität bei 5 Hz über die 90 Minuten sind drei Dinge auffällig. Die spektrale Gesamtintensität während der ersten 20 Minuten nimmt stark um ca. 19 % ab, der Abwärtstrend setzt sich auch anschließend fort und führt zu einer Abnahme der durchschnittlichen Intensität von 21,6 %, und die spektrale Gesamtintensität schwankt mit einer Frequenz von 5 bis 7 Minuten, was besonders gut zwischen der 30. und 60. Minute zu erkennen ist. Folgeuntersuchungen haben ergeben, dass diese niederfrequente Modulation auf den Kühlzyklus des Wasserreservoirs des Lasersystems zurückzuführen ist, während die starke Abnahme in der spektralen Gesamtintensität während der ersten 20 Minuten von einer thermischen Last im Laserresonator herrührt.

Folglich ist eine größtmögliche Quellstabilität dann gegeben, wenn der Laser mit einer Repetitionsrate von 1 Hz genutzt wird.

Parameter	1 Hz	5 Hz
Durchschnittliche Einzelpulsintensität [CCD-Zählungen]	$4,1 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$
Standardabweichung [Bezogen auf den Durchschnitt]	1,3 %	4,7 %
Veränderung der Intensität während 90 Minuten	-0,78 %	-21,6 %

Tabelle 4.7: *Durchschnittliche spektrale Gesamtintensitäten eines Einzelpulses, deren Standardabweichung und die Veränderung des Durchschnitts im Laufe der Messzeit von 90 Minuten für 1 Hz und 5 Hz.*

4.5 Optiken für den XUV-Bereich

Bei Nutzung von Röntgenstrahlung unter kleinen Winkeln zur Oberfläche kommt es zu äußerer Totalreflexion [2]. Eine Möglichkeit dies für das Wasserfenster zu nutzen ist die Verwendung eines goldbeschichteten Toroidspiegels. Hiermit kann die Quelle 1:1 in einer Fokusebene abgebildet werden, so dass die Bestrahlungsstärke z.B. für NEXAFS-Untersuchungen unter Reflexion erhöht wird. Für die NEXAFS-Spektroskopie ist zudem die Verwendung von polarisierter Röntgenstrahlung von Interesse, da die Ausrichtung von Molekülorbitalen hierdurch bestimmt werden kann [1]. Im folgenden Kapitel wird im ersten Abschnitt die Implementierung eines goldbeschichteten Toroidspiegels in den Laboraufbau vorgestellt. Im zweiten Abschnitt wird die Charakterisierung eines Multilayerspiegels für den Spektralbereich des Wasserfensters erläutert.

4.5.1 Kondensoroptik: Toroidspiegel

Um die Nutzbarkeit einer reflektierenden Optik für spektroskopische Versuche im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung zu untersuchen, wurde ein goldbeschichteter Toroidspiegel in den Laboraufbau implementiert (Abbildung 4.14). Mit Hilfe des Toroiden soll die Bestrahlungsstärke für Proben in Transmission und Reflexion erhöht, und somit das Signal-zu-Rausch Verhältnis verbessert werden. Speziell für den Fall von Untersuchungen in reflektierender Geometrie (Abbildung 4.14) soll dies zu einer Verbesserung der Messergebnisse führen.

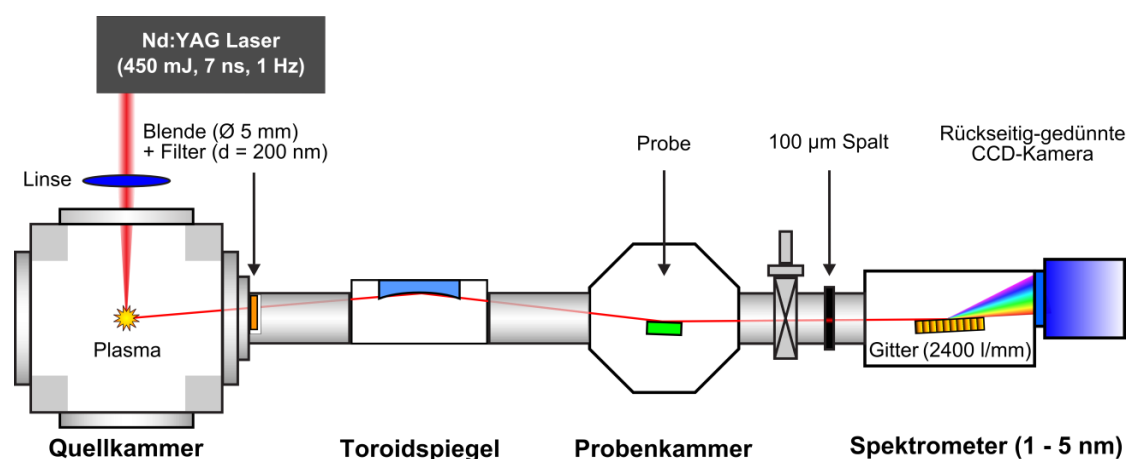


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des XUV-Spektrometers bei Nutzung des goldbeschichteten Toroidspiegels zur Abbildung der Quelle auf die Probenebene.

Der goldbeschichtete Toroid (Länge 100 mm, Breite 20 mm, Brennweite $f_1 = f_2 = 350$ mm) wurde in einem Abstand von 350 mm vom Plasma in den Aufbau integriert, so dass er unter einem Winkel von ca. 4° bestrahlt wurde. Auf diese Weise bildet der Toroid das Plasma 1 : 1 in 350 mm in Propagationsrichtung ab. In dieser Ebene konnte nun eine Probe entweder in Transmission oder Reflexion untersucht werden. Wahlweise konnte die Probenkammer durch das Spektrometer ersetzt und so ein Referenzspektrum vom Toroiden aufgenommen werden. Für die Untersuchungen wurde der bereits erwähnte Innolas Laser verwendet (Kapitel 4.1.4).

Vor den Untersuchungen wurde abgeschätzt, wie viel mehr Photonen bei Nutzung eines Toroiden im Gegensatz zu herkömmlichen Messungen in das Spektrometer fallen. Diese Abschätzung wurde für eine Wellenlänge ($\lambda = 2,8787$ nm) durchgeführt und die Reflektivität des Toroiden bei dieser Wellenlänge (ca. 41%), die Abmaße des Toroiden, die Abstände und Anordnung des Plasmas, des Toroiden, der Probe und des Spektrometers sowie ein zu erwartender Verlust bei einer Reflexion an einer Probe (ca. 50 %) mit einbezogen. Die Nutzung des Toroiden sollte demnach zu einer Verdopplung der Photonenzahl führen, welche vom Spektrometer nach der Reflexion an einer Probe aufgenommen werden würde.

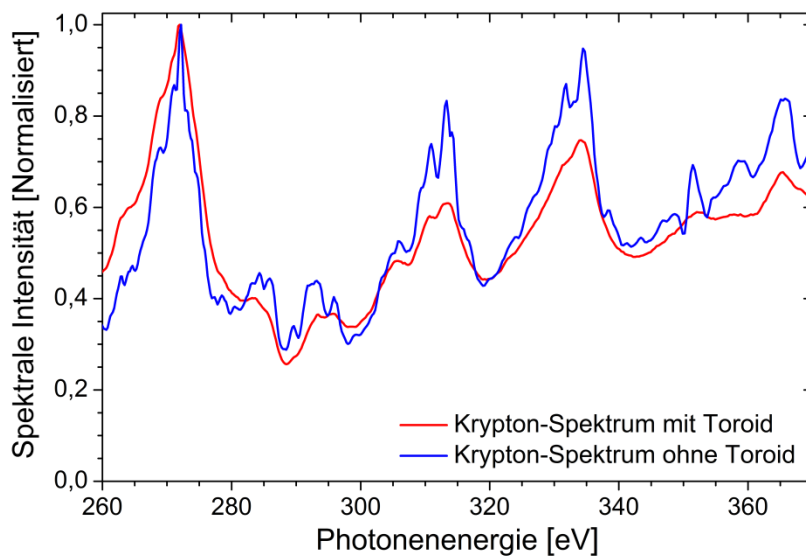


Abbildung 4.15: *Relative Intensität eines Krypton-Spektrums im Energiebereich zwischen 260 eV und 370 eV vor und nach der Reflexion an einem Toroiden. Die Spektren wurden über 100 Pulse gemittelt und normiert.*

In einem weiteren Schritt wurde mittels Spektrometer die direkt vom Toroiden kommende weiche Röntgenstrahlung im Bereich der Kohlenstoff K-Kante

(ca. 284 eV) aufgenommen, über 100 Pulse gemittelt und mit einer Referenzmessung ohne Toroiden verglichen. Als Targetgas wurde Krypton verwendet und die Laserintensität betrug $2,3 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Die normierten Spektren sind in Abbildung 4.15 zu sehen.

Das am Toroiden reflektierte Emissionsspektrum (rot) folgt dem prinzipiellen Verlauf eines ohne Toroiden aufgenommenen Spektrums (blau). Es zeigt jedoch einen glatten Verlauf, so als ob die Auflösung des Spektrometers bei einer Messung mit dem Toroiden niedriger wäre, bzw. als handele es sich um eine Art Glättung.

Bei einer spektroskopischen Untersuchung einer Probe ohne Toroid beträgt der Abstand zwischen Plasma und Eintrittsspalt in der Regel ca. 750 mm. Bei einer Plasmabreite von ca. 500 μm und einer Breite des Eintrittsspalts des Spektrometers von 100 μm ergibt sich damit ein Divergenzwinkel (halber Öffnungswinkel) der in das Spektrometer einfallenden Strahlung von $\alpha \approx 0,023^\circ$ quer zum Eintrittsspalt. Somit kann man die in das Spektrometer einfallende Strahlung auch als nicht-divergent bzw. parallel bezeichnen. Bei der Nutzung des Toroiden befindet sich dessen Fokus ca. 35 mm vom Eintrittsspalt des Spektrometers entfernt, was zu einer Divergenz des einfallenden Strahlenbündels von ca. $\alpha \approx 0,16^\circ$ quer zum Eintrittsspalt führt.

Ob eine Veränderung der Divergenz des einfallenden Strahlenbündels in das Spektrometer in dieser Größenordnung ausreichend ist, um zu einer Abnahme des Auflösungsvermögens wie beobachtet zu führen, kann den Herstellerdaten jedoch nicht entnommen werden. Da jedoch die Divergenz der einzige Parameter ist, der verändert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass ihre Veränderung zu der Abnahme der Auflösung des Spektrometers geführt hat.

Aufgrund des schlechteren Auflösungsvermögens wurden keine spektroskopischen Untersuchungen mit Toroidspiegeln durchgeführt, da der Nachteil der verminderten Auflösung den Vorteil der höheren Bestrahlungsstärke überwiegt.

4.5.2 Polarisationsoptik: Multilayerspiegel

Die Nutzung von polarisierter Röntgenstrahlung ist von Interesse, da mit ihrer Hilfe die Orientierung von Molekülorbitalen einer Probe ermittelt werden kann. Zur Generierung polarisierter Strahlung kann der Brewster-Winkel genutzt werden [2, 106]. Da der Brewster-Winkel im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung $\tan \alpha = 1 - \delta \approx 45^\circ$ ist, kann z.B. ein Multilayerspiegel (MLS) zur Polarisierung verwendet werden.

Um spektroskopische Untersuchungen an der Kohlenstoff K-Kante mit linear-polarisierter Röntgenstrahlung durchführen zu können, wurde ein Multilayerspiegel für den Wellenlängenbereich zwischen 3,8 nm und 4,5 nm berechnet und hergestellt (AXO GmbH, Dresden). Die Reflektivität des MLS wurde mit der XUV-Laborröntgenquelle untersucht, und der Aufbau hierfür ist in Abbildung 4.16 zu sehen.

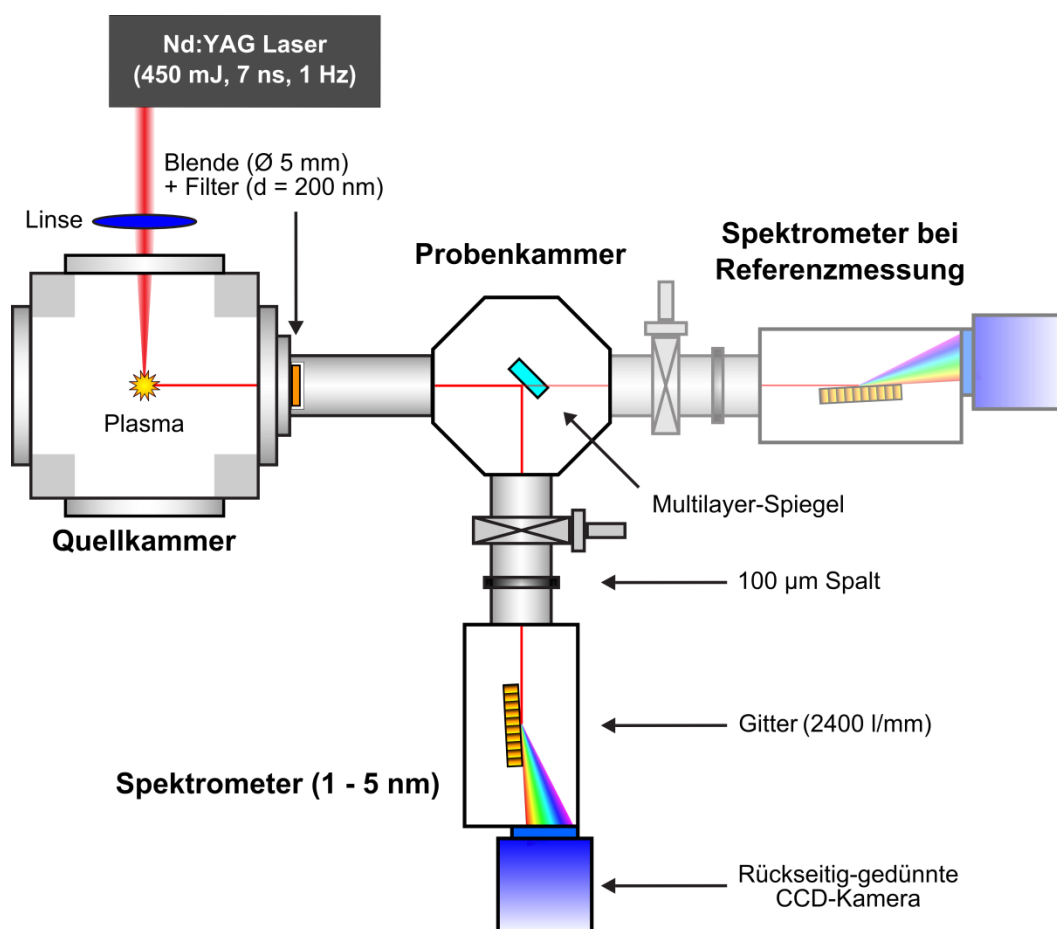


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des XUV-Spektrometers bei der Untersuchung der Reflexion des IOF-MLS und der Referenzmessung.

Für die Untersuchung wurde der bereits vorgestellte Innolas Laser verwendet. Als Targetgas wurde das breitbandig emittierende Krypton verwendet, welches auch bei den NEXAFS-Untersuchungen an der Kohlenstoff K-Kante genutzt wird. Eine spektrale Filterung wurde mit Titan (Dicke 200 nm) durchgeführt und zur Bestimmung des reflektierten Spektrums wurde das XUV-Spektrometer eingesetzt, mit dem zum einen das vom Multilayerspiegel reflektierte Spektrum sowie ein Referenzspektrum aufgenommen wurde.

Der Strahlengang wurde mit Hilfe eines HeNe-Lasers justiert, sodass die Untersuchung des Multilayerspiegel unter $45^\circ (\pm 0,5^\circ)$ durchgeführt wurden. Während einer Referenzmessung mit einem Lithiumfluorid-Filter wurde sichergestellt, dass es sich bei der reflektierten Strahlung um weiche Röntgenstrahlung handelt. Das durch die Messung ermittelte Reflexionsspektrum sowie das durch AXO berechnete Reflexionsspektrum ist in Abbildung 4.17 gezeigt.

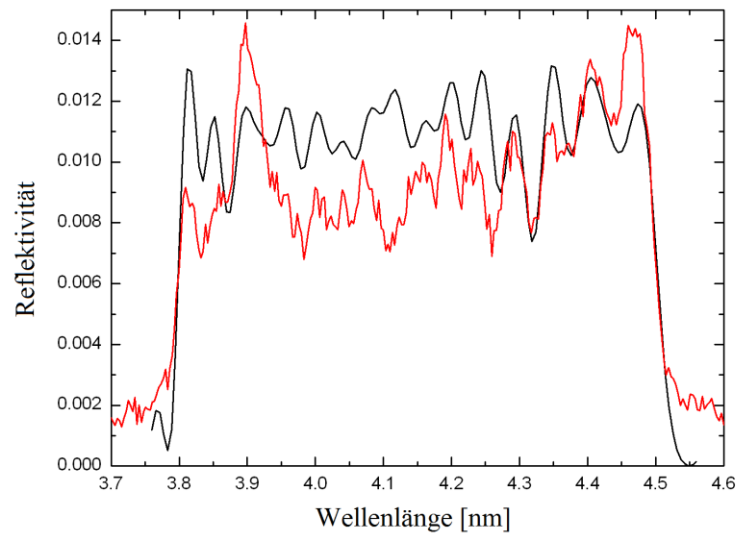


Abbildung 4.17: Bei AXO berechnete (schwarz) und am LAG gemessene (rot) Reflektivität des MLS. Die zur Bestimmung der Reflektivität gemessenen Spektren wurden jeweils über 100 Pulse gemittelt.

Die aus den Messungen berechnete Reflektivität des MLS zeigt, dass in Hinsicht auf den zu reflektierenden Wellenlängenbereich Messung und Simulation übereinstimmen. Abweichungen gibt es hingegen in der Modulation der Reflektivität, die jedoch auf Schwankungen des Emissionsspektrums zurück geführt werden können, da zwischen der Messung des reflektierten Anteils und der Referenzmessung mindestens eine Stunde vergangen sind (siehe Kapitel 4.4).

Eine Anwendung der durch den Multilayerspiegel polarisierten weichen Röntgenstrahlung wurde aufgrund der sehr geringen Reflektivität nicht durchgeführt.

5 Experimentelle Untersuchungen

Das folgende Kapitel stellt die Verwendung der XUV-Laborröntgenquelle für verschiedene Untersuchungen im Spektralbereich des Wasserfensters vor. Der erste Abschnitt fasst Ergebnisse der NEXAFS-Spektroskopie verschiedenster Fragestellungen zusammen. Anschließend wird die Realisierbarkeit zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie mit der XUV-Laborröntgenquelle anhand von Untersuchungen an $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ gezeigt. Abschließend wird eine Methode zur Referenzierung der Quell-Intensität bzw. ihrer Stabilität vorgestellt und demonstriert, inwieweit diese Methode zur Verbesserung der Messqualität eingesetzt werden kann.

5.1 NEXAFS-Spektroskopie im Spektralbereich des Wasserfensters

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bestehender Aufbau für die NEXAFS-Spektroskopie weiterentwickelt, verbessert und vollständig charakterisiert, um im gesamten Spektralbereich des Wasserfensters und darüber hinaus verlässlich reproduzierbare NEXAFS-Messungen, Langzeit-Untersuchungen und Pump-Probe-Experimente durchführen zu können. Hierzu wurde der in Kapitel 3 und 4 vorgestellte experimentelle Aufbau auf Basis einer XUV-Laborröntgenquelle genutzt und um eine Probenkammer ergänzt (siehe Abbildung 5.1).

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Messungen mit dem Ekspla Pikosekunden-Laser bei einer Repetitionsrate von 1 Hz durchgeführt (siehe Kapitel 4.4, Seite 52). Als Targetgas wurde für sämtliche spektroskopischen Untersuchungen Krypton ($p = 10$ bar) verwendet (siehe Kapitel 4.1.4, Seite 38) und die Proben wurden auf Si_3N_4 -Fenster präpariert (Rahmen: $5 \times 5 \text{ mm}^2$, $200 \mu\text{m}$ dick; gedünnter Bereich: $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$, 100 nm dick; Silson Ltd.). Die genaue Durchführung der Probenpräparation wird für jeden Versuch im jeweiligen Kapitel erläutert.

Spektroskopische Untersuchungen an der Kohlenstoff K-Kante wurden stets mit einer Titan-Filterung durchgeführt. Bei Untersuchungen oberhalb von 450 eV wurde eine Aluminium-Filterung genutzt (siehe Kapitel 3.6.2, Seite 28).

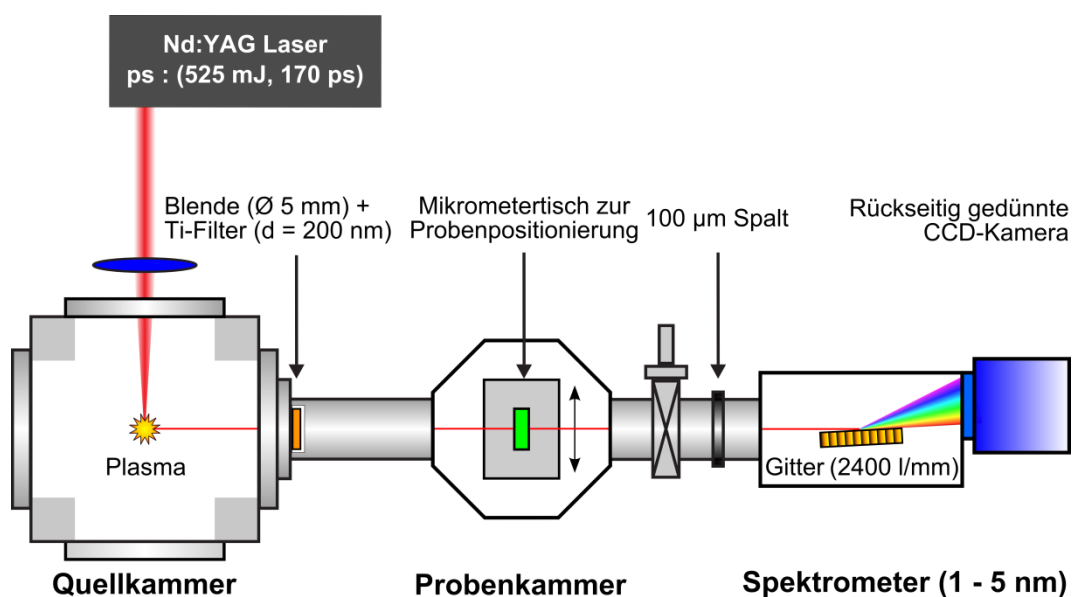


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des XUV-Spektroskopischen Aufbaus zur Untersuchung der Nahkanten-Feinstruktur von Absorptionskanten im Bereich zwischen 1 nm und 5 nm.

Da die Untersuchungen zumeist an der Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff K-Kante durchgeführt wurden und in diesem Spektralbereich ($\lambda = 1 - 5$ nm) die Absorption des Si_3N_4 keine Unstetigkeit aufweist, wurden die NEXAFS-Spektren nicht um den Absorptionsanteil des Si_3N_4 bereinigt.

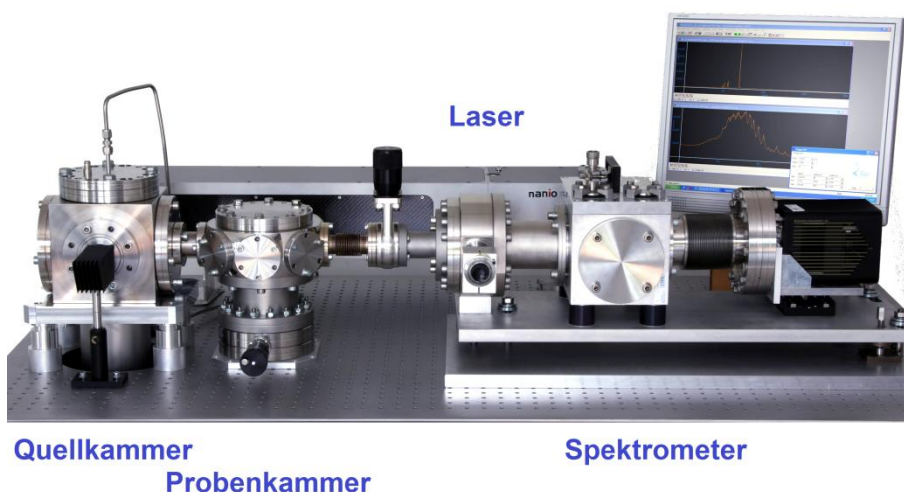


Abbildung 5.2: Foto des Table-Top Aufbaus.

5.2 Untersuchte Materialsysteme

5.2.1 Einfluss der Laserpulsdauer auf NEXAFS-Spektren

PMDA-ODA, besser bekannt als „Kapton“, ist ein Polyimid, welches in einem großen Temperaturbereich chemisch stabil bleibt [107]. Aufgrund dieser Eigenschaft und seiner für ein Polymer guten elektrischen Leitfähigkeit [108] wird es z.B. in der Kryotechnik [109] oder dem Bau von Satelliten [110] eingesetzt.

Die Nahkanten-Feinstruktur von PMDA-ODA ist bereits an Synchrotrons [111] und mit Laborröntgenquellen [5, 94] ermittelt worden. Es dient im Rahmen dieser Arbeit als Referenzmaterial, da das NEXAFS-Spektrum gut bekannt ist und aus PMDA-ODA freitragende und dünne Proben erstellt werden können, deren Auswertung am Beispiel von Abbildung 5.3 erläutert wird.

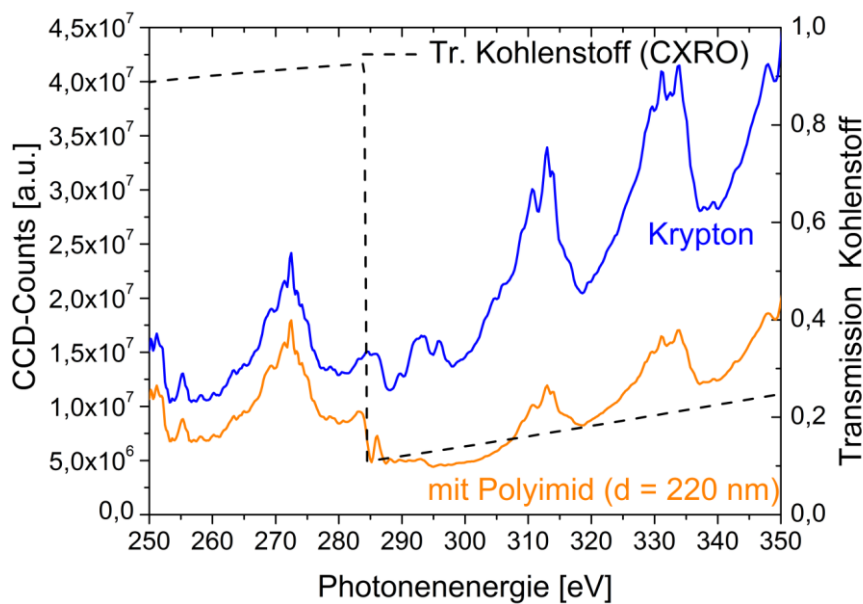


Abbildung 5.3: Das Emissionsspektrum eines Kryptonplasmas vor (blau) und nach der Transmission durch eine dünne PMDA-ODA Probe (orange). Die Spektren wurden jeweils über 100 Pulse aufgenommen. Zur Illustration ist die Transmission von reinem Kohlenstoff (schwarz) dargestellt (Quelle CXRO [13]).

Abbildung 5.3 zeigt das Spektrum von Krypton im Bereich der Kohlenstoff K-Kante (~ 284 eV) einmal als reines Emissionsspektrum (blau) und nach der Transmission durch eine ca. 220 nm dicke PMDA-ODA Probe (orange). Das Transmissionsspektrum weist eine Verringerung der Intensität oberhalb der Kohlenstoff K-Kante auf, was auf eine deutliche Erhöhung der Absorption

schließen lässt. Aus diesen Spektren kann nun mittels Lambert-Beer'schem Gesetz (siehe Formel (2.10) auf Seite 6) die optische Dichte „OD“

$$OD = \mu d = -\ln\left(\frac{I(d)}{I_0}\right) \quad (5.1)$$

berechnet werden, wobei μ der material- und energieabhängige Absorptionskoeffizient, d die Dicke der Probe, $I(d)$ die Intensität des Spektrums nach Transmission und I_0 die Intensität vor der Transmission ist. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten NEXAFS-Spektren wurden auf diese Weise berechnet. Auf Ausnahmen hiervon wird explizit hingewiesen.

Abbildung 5.4 zeigt NEXAFS-Spektren einer PMDA-ODA Probe, welche einmal durch Messungen mit dem Innolas und einmal dem Ekspla ermittelt wurde. Da die Dauer der XUV-Pulse keinen Einfluss auf die Absorption hat, sind die Spektren nahezu identisch. Kleinere Abweichungen können durch eine Inhomogenität der Probe selbst erklärt werden.

Die in der Strukturformel mit „1“ gekennzeichneten Bindungen führen zur ersten Resonanz des NEXAFS-Spektrums bei $E=285,2$ eV (C=C-Bindungen), die mit „2“ gekennzeichneten zur zweiten Resonanz bei $E=287,3$ eV, (C=C und C=O Bindungen).

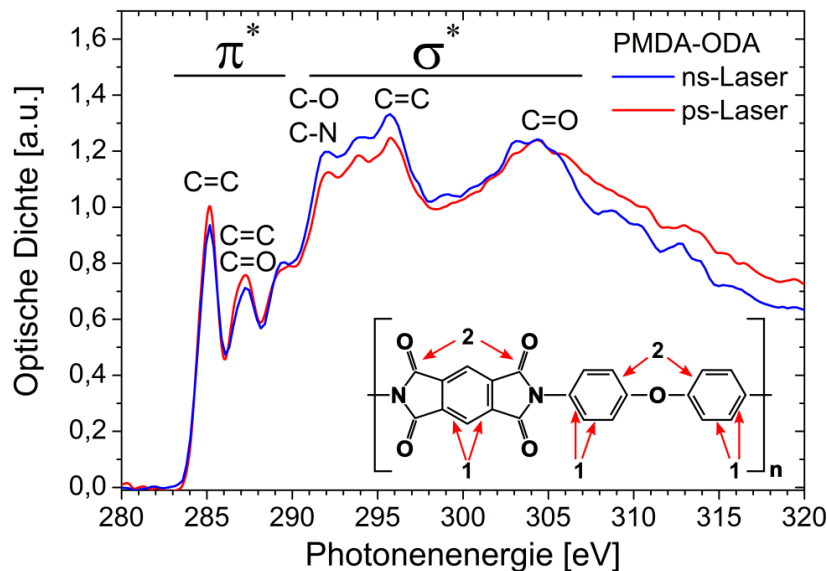


Abbildung 5.4: NEXAFS Spektren einer dünnen Polyimid Probe (PMDA-ODA, $d=220$ nm), welche bei der Nutzung des Innolas (blau) und des Ekspla (rot) ermittelt wurden, sowie die chemische Strukturformel des Polymeren. Die Messungen wurden jeweils über 1000 Pulse durchgeführt.

5.2.2 NEXAFS Einzelpuls-Untersuchungen

NEXAFS-Spektren in sehr kurzer Zeit (< 1 s) zu ermitteln, ist von großem Interesse. Zum einen kann auf diese Art die Strahlendosis minimiert werden, der eine Probe ausgesetzt ist. Dadurch wird die Untersuchung vor Degradationen ermöglicht, was im Speziellen für strahlungsanfällige Proben von Vorteil wäre. Zum anderen ließe sich ebendiese Degradation von XUV-sensitiven Proben in zeitabhängigen NEXAFS-Untersuchungen dokumentieren. Zudem wären Untersuchungen aufgrund ihrer Kürze weniger empfindlich in Bezug auf Schwankungen der Quelle (Kapitel 4.4).

Mit XUV-Laborröntgenquellen [5, 33] und an Synchrotrons [112, 113] sind in der Vergangenheit Versuche gemacht worden, welche die Realisierbarkeit von Einzelpuls-NEXAFS-Spektroskopie untersucht haben. In den hier dokumentierten Fällen betrug die Messzeit der veröffentlichten NEXAFS-Spektren jedoch stets > 15 s (bzw. > 150 Pulse). Um zu überprüfen inwieweit die verbesserten Emissionseigenschaften der XUV-Laborröntgenquelle geeignet sind, um Einzelpuls-NEXAFS-Spektroskopie durchzuführen, wurde eine Untersuchung mit dem Ekspla an einer PMDA-ODA Probe durchgeführt und mit bereits in der Vergangenheit ermittelten Messungen verglichen [11].

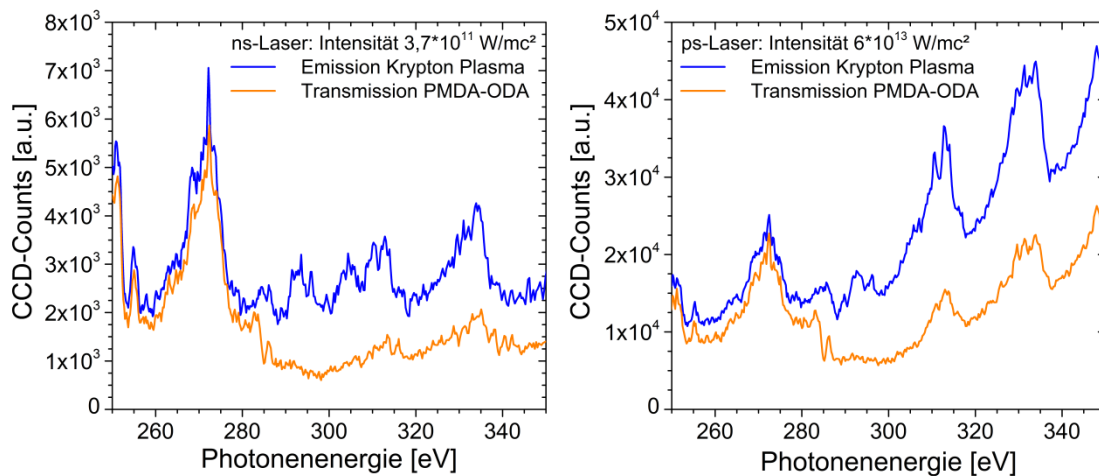


Abbildung 5.5: Für jeweils den Innolas (links) und Ekspla (rechts) das Emissionsspektrum eines Kryptonplasma-Einzelpulses (blau), sowie eines Einzelpulses nach Transmission durch eine PMDA-ODA-Probe (orange).

Abbildung 5.5 zeigt die Einzelpuls-Emissionsspektren von Krypton im Energiebereich der Kohlenstoff K-Kante für den Innolas (links) und den Ekspla (rechts). Hierbei ist jeweils ein reines Emissionsspektrum gezeigt (blau) und eines nach Transmission durch PMDA-ODA (orange). Die mit dem Ekspla induzierten Plasmen weisen eine 8- bis 12-fache Intensität auf im Vergleich zu den Plasmen,

die durch den Innolas induziert wurden. Gleiches gilt für die Spektren nach einer Transmission durch die Probe, da es sich um dieselbe Probe handelt.

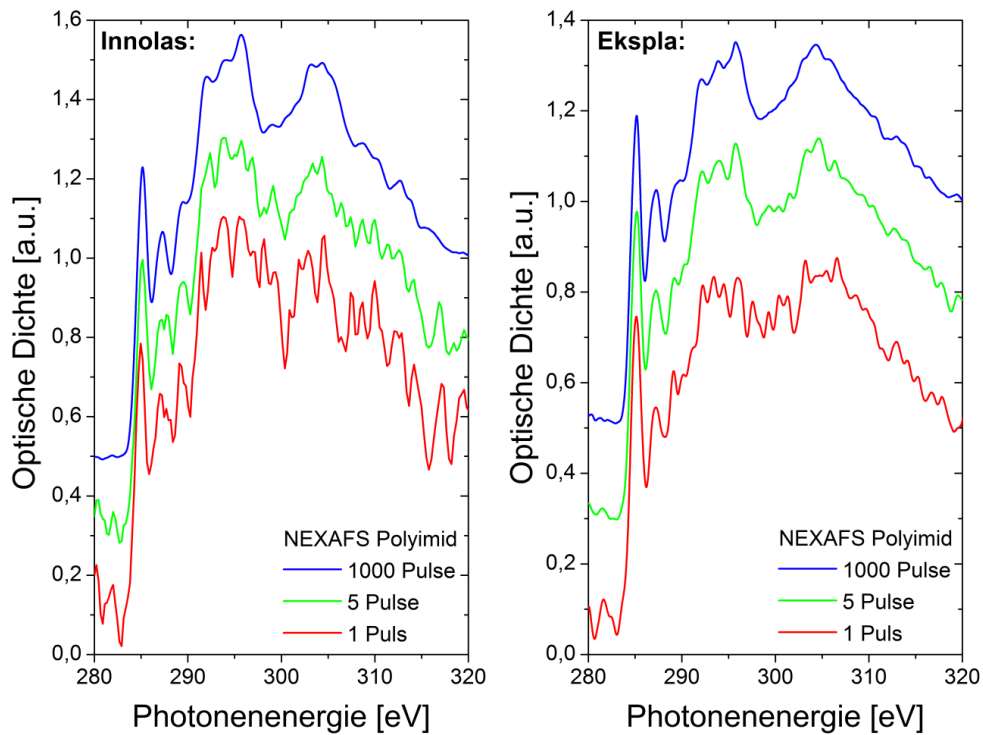


Abbildung 5.6: NEXAFS-Spektren von PMDA-ODA (Probendicke: $220\ \mu\text{m}$) bei Nutzung des Innolas (links) und des Ekspla (rechts) für jeweils 1000, fünf und einem Puls.

Die Auswirkung dieser deutlich höheren Intensität auf NEXAFS-Spektren von PMDA-ODA zeigt Abbildung 5.6. Bei Nutzung des Innolas ist das NEXAFS-Spektrum für 5 Pulse verrauschter, als die Referenz, der prinzipielle Verlauf ist jedoch erkennbar. Das Spektrum für einen Einzelpuls ist so stark verrauscht, dass selbst mit Vorwissen zur Lage der einzelnen Resonanzen keine Auswertung stattfinden kann.

Das NEXAFS-Spektrum über 5 Pulse bei Nutzung des Ekspla ist nahezu identisch zur Referenz, so dass eine Aufnahme für Untersuchungen ausreichend ist. Das Einzelpuls-NEXAFS-Spektrum ist verrauscht, wenn auch weniger, als bei Nutzung des Innolas. Dieses Rauschen dürfte teilweise, wie schon bei vorherigen Messungen [11], von Puls-zu-Puls-Schwankungen der Intensität herrühren.

Prinzipiell sind die Einzelpuls-Emissionsspektren mit dem Ekspla stark genug, um Einzelpuls-NEXAFS-Spektroskopie durchzuführen. Wenn es gelingt die Schwankungen der Emissions-Intensität von Puls-zu-Puls zu verringern, sollten

auch die NEXAFS-Spektren eines Einzelpulses weniger verrauscht und Einzelpuls-Spektroskopie somit durchführbar sein (Kapitel 5.4).

5.2.3 Bestimmung von Probendicken mittels NEXAFS-Spektroskopie

Abbildung 5.7 zeigt die NEXAFS-Spektren von PMDA-ODA in Abhängigkeit von der Probendicke. Der prinzipielle Verlauf ist identisch, jedoch nimmt die Dynamik des Spektrums mit steigender Dicke zu, d.h. die Sichtbarkeit bzw. Erkennbarkeit einzelner Resonanzen steigt mit der Dicke. Wie schon in vorherigen Arbeiten gezeigt werden konnte ist eine bestimmte Mindestprobendicke notwendig, damit ausreichend Strahlung absorbiert wird und ein NEXAFS-Spektrum die für die chemischen Bindungen typischen Resonanzen zeigt [4]. Eine zu hohe Dicke führt jedoch zu einer so hohen Absorption, dass aufgrund fehlender Transmission kein NEXAFS-Spektrum mehr ermittelt werden kann. Die hier vorliegende Messreihe zeigt, dass diese Grenzdicke oberhalb von 350 nm liegen wird.

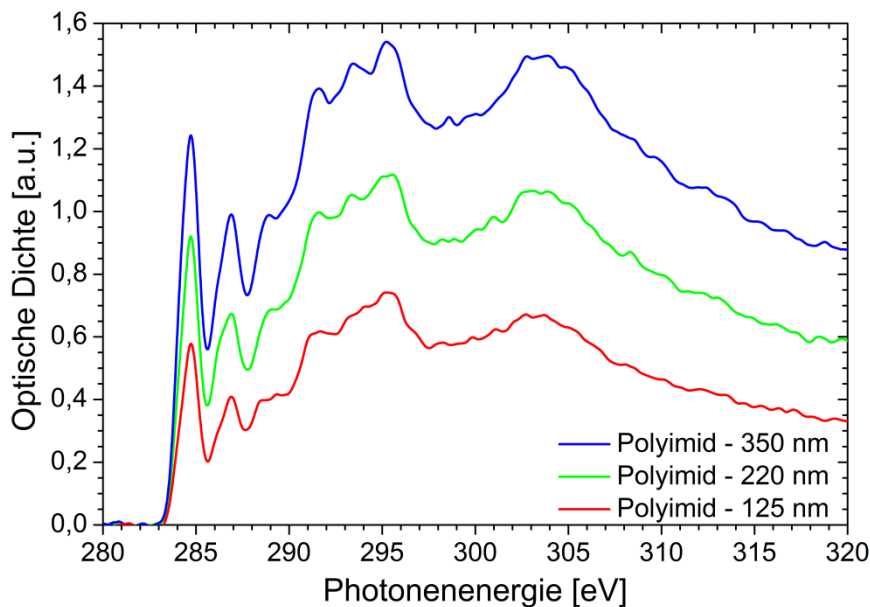


Abbildung 5.7: NEXAFS-Spektren des Polyimids PMDA-ODA verschiedener Dicke. Die Messungen wurden über 250 Pulsen durchgeführt.

Ist die Dicke d einer Probe bekannt, kann die optische Dichte durch diese dividiert werden, um den Absorptionskoeffizienten μ direkt anzugeben. Dieser sollte für eine Dickenserie eines Probensystems stets identisch sein, sofern alle Probendicken genau genug bekannt sind. Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf der so bestimmten Absorptionskoeffizienten μ für die drei PMDA-ODA-Proben.

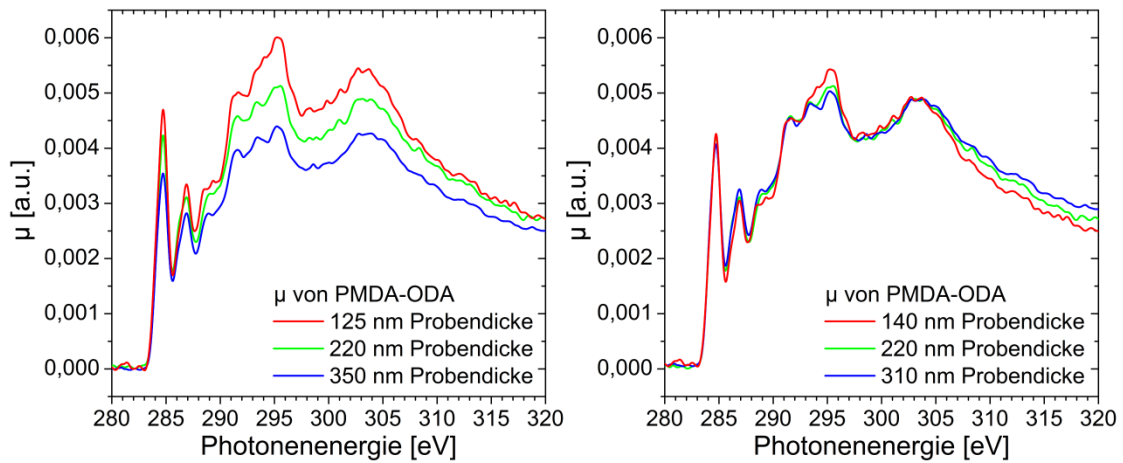


Abbildung 5.8: Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten μ nach Berechnung durch die vom Hersteller angegebenen Dicken (links) und nach Berechnung mit leicht veränderten Werten für d .

Der Verlauf ist zwar prinzipiell gleich, jedoch lassen sich Unterschiede in der Intensität bemerken. Mögliche Gründe hierfür sind zum einen eine fehlerhafte Angabe der Probendicke und zum anderen die Schwankungen der Quelle. In Abbildung 5.8 ist auf der rechten Seite der Verlauf der Absorptionskoeffizienten für leicht veränderte Probendicken gezeigt. Hierbei wurde für die Berechnung von μ die Probendicke der 220 nm Probe willkürlich als korrekte Referenz genommen und die der anderen zwei Proben so verändert, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung von μ ergab. Dies führte zu Abweichungen von +15 nm für die dünne Probe (+ 12 %) und -40 nm für die dicke Probe (- 11,5 %).

Hieraus wird deutlich, dass man mit dem Aufbau theoretisch auch eine Schichtdickenbestimmung durchführen könnte, sofern eine Referenz bekannter Dicke vorliegt und die Schwankungen der Quelle kompensiert werden.

5.2.4 Untersuchung von Härtungsmethoden von dünnen Polymerschichten

Für die Untersuchung von Methoden zur Härtung dünner Polymer-Einzelschichten wurden Versuche mit Polymethylmethacrylat (PMMA) durchgeführt. PMMA ist ein transparentes, thermoplastisches Polymer mit einer Vielzahl an Anwendungsgebieten, z.B. als leichte Alternative zu Glas. In der Halbleiterindustrie wird es als Fotolack für die Lithographie eingesetzt, wobei die Bestrahlung bzw. Strukturierung mit Hilfe von UV-, Elektronen- oder mit Röntgenstrahlen durchgeführt werden kann [114]. Die erreichbaren Strukturgrößen liegen bei unter 10 nm und PMMA gehört damit zu den Fotolacken, mit denen die höchsten Auflösungen erreicht werden [115].

Glatte, dünne PMMA-Schichten können unter anderem durch Laserstrahlverdampfen („*pulsed laser deposition*“, *PLD*) erstellt werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass zum einen sehr genaue Schichtdicken reproduzierbar erzeugt werden können und zum anderen die Herstellung von Multischicht-Systemen mit anderen Polymeren und Metallen relativ einfach möglich ist. Nach der Schichterzeugung durch PLD ist PMMA jedoch weicher (Härte nach dem Vickersverfahren $HV = 3 \text{ N/mm}^2$) als vorher ($HV = 200 \text{ N/mm}^2$) [116], was zu Problemen bei der Erzeugung von Polymer/Metall-Multischichten führen kann (Abbildung 5.9).

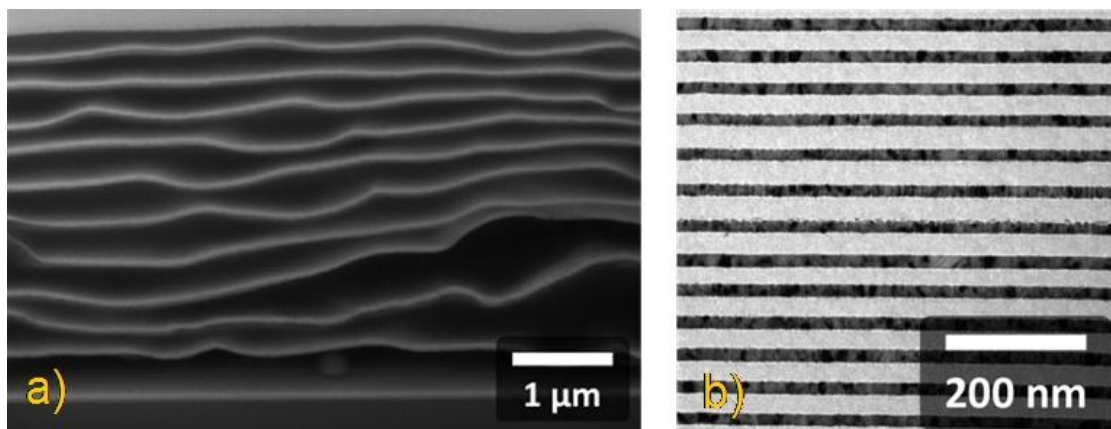


Abbildung 5.9: REM-Aufnahmen zweier mittels PLD erstellten Polymer/Metall-Multischichten: a) Je zehn Doppelschichten Kupfer (50 nm) und PMMA (450 nm). b) Dreizehn Doppelschichten Kupfer (20 nm) und Polycarbonat (25 nm) (Quelle: Susanne Schlenkrich, Institut für Materialphysik (IMP), Universität Göttingen).

Glatte Polymer/Metall-Multischichten werden erstellt, wenn das Polymer nach der PLD hart genug ist, den inneren Spannungen des Metalls zu widerstehen. Abbildung 5.9 illustriert dies recht anschaulich: Die PMMA-Schichten sind so weich, dass sie den inneren Spannungen des Kupfers nachgeben und sich die

Metallfilme verformen können. Beispielsweise Polycarbonat (PC) bildet so harte Schichten, dass sich das Kupfer nicht weiter verformt und die Schichten sehr glatt sind.

Ein Härten der PLD-erzeugten PMMA-Schichten kann durch eine thermische Behandlung während der PLD oder durch UV-Bestrahlung nach dieser erzielt werden [116]. Um zu verstehen, welche Prozesse hierbei im Polymer ablaufen und auf welchen Zeitskalen dies geschieht, wurden verschiedene NEXAFS-Untersuchungen an PMMA in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Krebs des Instituts der Materialphysik (IMP) der Universität Göttingen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Optimierung der Härtungsmethodik um glatte PMMA-Multischichten herstellen zu können. Hierzu war ein Vorexperiment nötig, um den Einfluss der Bestrahlung während der NEXAFS-Messungen auszuschließen [114, 117]. Abbildung 5.10 zeigt das NEXAFS-Spektrum einer PLD erzeugten PMMA-Probe (links) sowie NEXAFS-Spektren von PMMA nach 9.000 und 18.000 XUV-Pulsen.

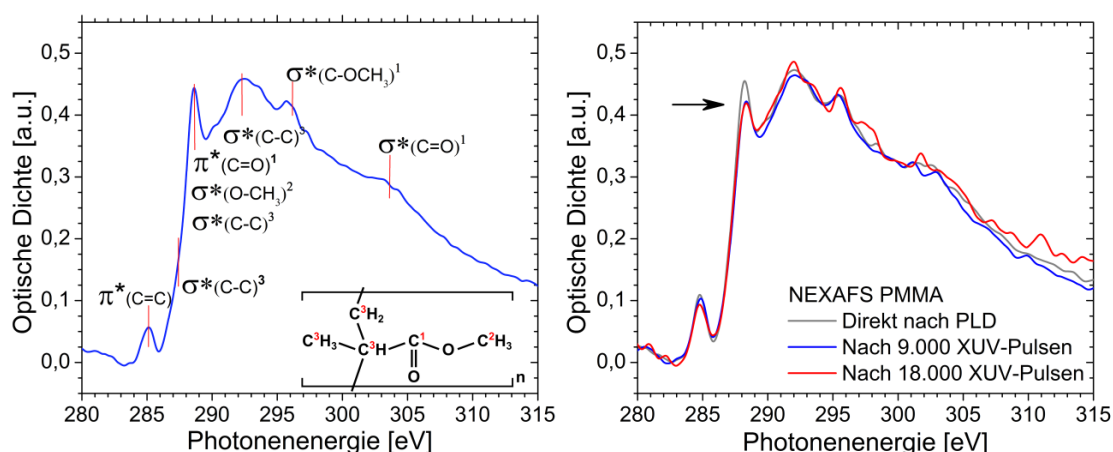


Abbildung 5.10: Links: NEXAFS-Spektrum von einer mittels PLD erstellten 250 nm dicken PMMA Schicht sowie die PMMA-Strukturformel (Zuordnung der Bindungen nach [118]). Rechts: NEXAFS-Spektren von PMMA direkt nach der PLD und nach 9.000 und 18.000 XUV Plasmapulsen. Alle Spektren sind über 100 Pulse gemittelt.

Neben den für PMMA typischen Resonanzen tritt auch eine Resonanz bei ca. 285 eV auf, die typisch für C=C Bindungen ist. Diese Bindungen entstehen während der PLD aus Bindungsbrüchen im Polymer, die von der Herstellungsmethode selbst herrühren.

Die XUV-Langzeitbestrahlung (Abbildung 5.10, rechts) wurde mit einer Titan-Filterung durchgeführt um auszuschließen, dass Probenveränderungen durch elektromagnetische Strahlung außerhalb des Wasserfensters hervorgerufen

wurden. Die Resonanz bei ~ 289 eV (C=O, C–O und C–C Bindungen, siehe Abbildung 5.10) ist nach der Bestrahlung etwas geringer, als direkt nach der Herstellung, wobei sich die Resonanz für 9.000 und 18.000 XUV-Pulse kaum unterscheiden. Daraus können zwei Schlüsse gezogen werden: zum einen findet eine Zerstörung von Bindungen durch die XUV-Strahlung statt, was sich in der Verringerung der Resonanz bei ~ 289 eV äußert. Zum anderen ist dies ein Vorgang, der während der ersten 9.000 XUV-Pulse in Sättigung geht. Wie viele Pulse nötig sind, um diesen Effekt hervorzurufen, geht aus der Messung nicht hervor.

Da die Veränderungen der NEXAFS-Spektren sich in den folgenden Versuchen von den hier gezeigten unterscheiden, soll hier an dieser Stelle nicht weiter auf diesen Effekt eingegangen werden.

Härten durch thermische Behandlung

Die Auswirkung einer thermischen Behandlung des PMMA auf die chemische Struktur während des Beschichtungsprozesses ist in Abbildung 5.11 gezeigt.

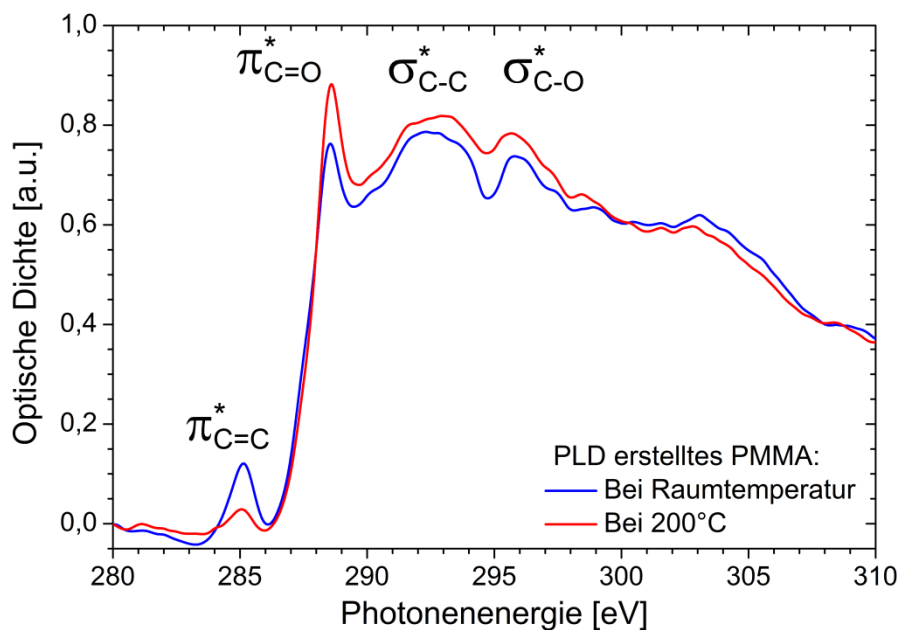


Abbildung 5.11: NEXAFS-Spektren von PMMA, welche bei Raumtemperatur (blau) und bei 200°C (rot) erstellt wurden. Die Spektren wurden über 250 Pulse gemittelt.

Für diese Untersuchung wurde je eine Probe (Dicke 250 nm) verwendet, die bei Raumtemperatur und bei 200°C hergestellt wurde. Beide NEXAFS-Spektren weisen zwar die für die C=C Bindung typische Resonanz auf, jedoch ist diese bei

der thermisch behandelten Probe deutlich kleiner. Ferner ist die Resonanz bei ~ 289 eV stärker ausgeprägt. So lässt sich durch die Untersuchung der Schluss ziehen, dass PLD bei einer Temperatur von 200°C zu einem geringeren Anteil untypischer C=C Bindungen und zu einem größeren Anteil typischer PMMA Bindungen führt (siehe Abbildung 5.10). Dies kann durch die Annahme erklärt werden, dass durch die höhere Temperatur die Reaktivität und Mobilität des Polymers zunimmt und es zu einer Steigerung der Vernetzung kommt, was in Folge zu einer Steigerung der Härte führt [116].

Härten durch UV-Bestrahlung an Luft

In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss von UV-Strahlung auf mittels PLD erzeugte PMMA-Dünnschichten untersucht. Hierzu wurde eine 250 nm dicke PMMA-Probe hergestellt und direkt anschließend ein NEXAFS-Spektrum ermittelt. Anschließend wurde die Probe ausgebaut und an Atmosphäre 90 Minuten mit einer Quecksilber-Kurzbogenlampe (Zeiss HBO 50/AC) beleuchtet. Das Emissionsspektrum dieser Lampe ist in Abbildung 5.12 gezeigt.

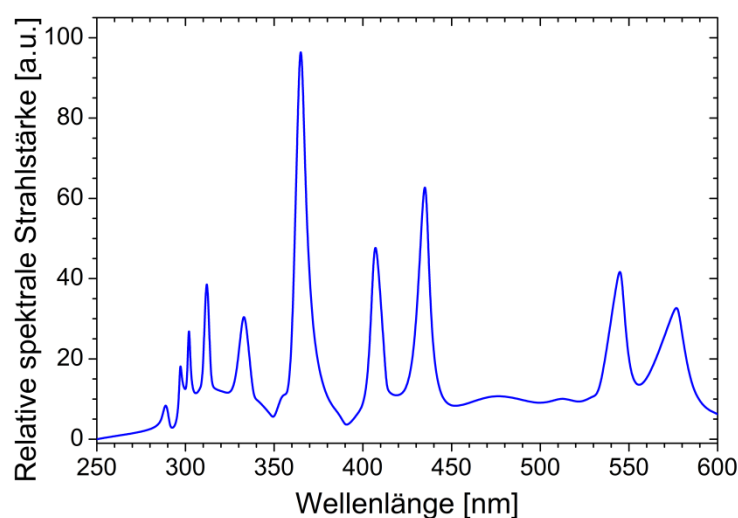


Abbildung 5.12: *Emissionsspektrum der Quecksilber-Kurzbogenlampe HBO 50 von Osram (Daten von Osram).*

Die Probe wurde nach der Bestrahlung wieder in den Versuchsaufbau eingebaut und erneut wurde ein NEXAFS-Spektrum ermittelt. Dieser Vorgang wurde insgesamt drei Mal durchgeführt.

Abbildung 5.13 zeigt die NEXAFS-Spektren der neuen PMMA-Probe (grau) und nach jeweils 90 Minuten (blau), 180 Minuten (grün) und 270 Minuten (rot) Bestrahlung. Nach jedem Bestrahlungsintervall nimmt die Intensität der C=C Resonanz ab. Offensichtlich zerstört die UV-Strahlung der Hg-Lampe die C=C

Bindungen, ohne jedoch den Anteil anderer Bindungen (C=O, C–C) zu verringern, da die Intensität der hierzu gehörigen Resonanz sich nicht merklich verändert. Da sich die optische Dichte im Laufe der Messreihe nicht verändert, kann auch davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Verringerung der Schichtdicke z.B. durch Abdampfen von Kettenfragmenten kommt. Die Zunahme der Härte des PMMA ist vermutlich auch hier auf eine Steigerung der Vernetzung des Polymers zurückzuführen.

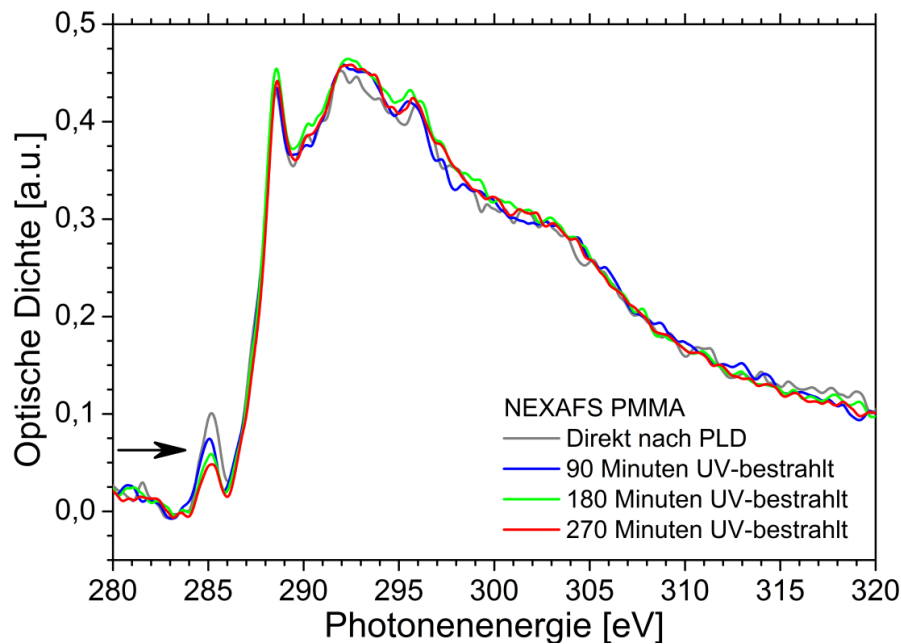


Abbildung 5.13: NEXAFS-Spektren von PMMA vor (grau) und nach je 90 minütiger UV-Bestrahlung mittels einer Quecksilberdampflampe an Atmosphäre. Die Spektren wurden über 100 Pulse gemittelt.

Härten durch UV-Bestrahlung im Vakuum

Bei dieser Messreihe wurde eine weitere Probe (Dicke 250 nm) im Aufbau unter Vakuum ($p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) mit UV bestrahlt und anschließend ein Transmissionsspektrum ermittelt. Die NEXAFS-Spektren dieser Probe direkt nach der PLD und nach der Bestrahlung zeigt Abbildung 5.14.

Die optische Dichte der bestrahlten Probe ist an der Kohlenstoff K-Kante deutlich geringer als die der unbestrahlten (Abbildung 5.14, links). Die Absorption an der Stickstoff K-Kante hat sich jedoch nicht verändert (Abbildung 5.14, rechts). Die Stickstoff-Absorption kommt von dem Si_3N_4 -Fenster und kann als Beweis dafür gesehen werden, dass die Veränderung an der Kohlenstoff K-Kante nur auf einen Materialverlust des PMMA zurückzuführen ist. Mit der bekannten Dicke und der optischen Dichte der Probe vor der Bestrahlung lässt sich ein Materialverlust des Kohlenstoffs von ca. 35 % für die bestrahlte Probe abschätzen. Da von PMMA

bekannt ist, dass es durch UV-Bestrahlung degradiert und hierbei im Vakuum MMA, Methylformiat und Methanol gebildet werden, welche abdampfen [119, 120], kann davon ausgegangen werden, dass dies der Grund für den Materialverlust ist.

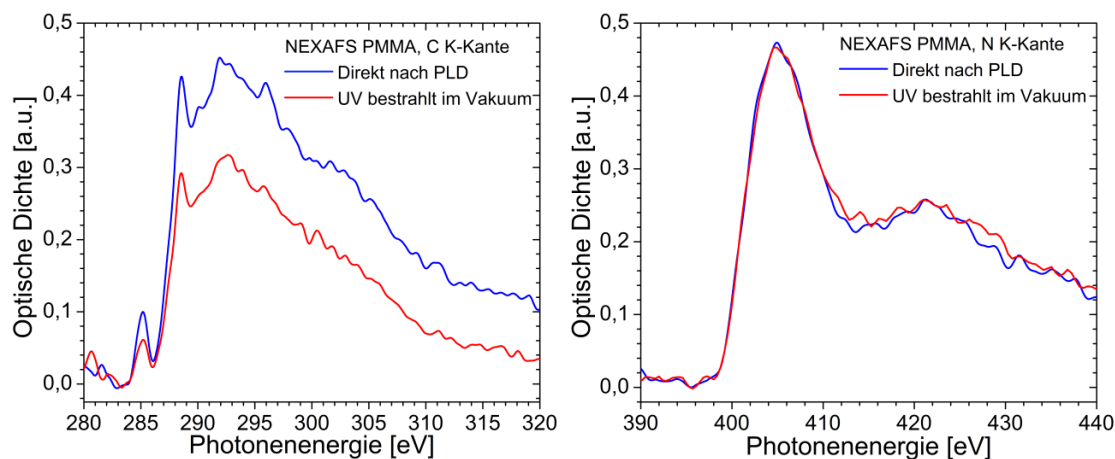


Abbildung 5.14: Links: NEXAFS Spektren von PMMA an der Kohlenstoff K-Kante direkt nach der Herstellung mit PLD und nach 30-minütiger UV-Bestrahlung mit einer Hg-Lampe im Vakuum. Rechts: NEXAFS-Spektren an der Stickstoff K-Kante. Die Spektren wurden über 100 Pulse gemittelt.

Die drei o.g. chemischen Verbindungen bilden sich auch bei UV-Bestrahlung an Luft. Darüber hinaus entsteht Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid [120]. Interessanter Weise nimmt die Menge an Kohlenstoff während der Messreihe „UV-Bestrahlung an Luft“ jedoch nicht ab, was an der konstanten optischen Dichte (Abbildung 5.13) zu erkennen ist. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass es auch zu einer Wechselwirkung des PMMA mit der UV-Bestrahlung an Luft gekommen ist. Vier Schlüsse lassen sich hieraus ziehen:

- Der Dampfdruck der durch UV-Bestrahlung an Luft erzeugten chemischen Verbindungen genügt nicht, um an Atmosphäre zu einer deutlichen Abnahme des Probenmaterials zu führen.
- Nach einer UV-induzierten Bindungslösung an Luft muss es zeitnah zu einer neuen Vernetzung kommen, da es anderenfalls zu einem Abdampfen der Kettenfragmente im Vakuum während der NEXAFS Messungen kommen würde, so wie es während der Messreihe „UV-Bestrahlung im Vakuum“ zu beobachten war.
- Nach einer UV-induzierten Bindungslösung im Vakuum ist die Abdampftrate höher, als die Vernetzungsrate.

- Die Abnahme des Anteils der C=C Bindungen bei UV-Bestrahlung an Luft zeigt, dass mehr C=C Bindungen durch die UV-Strahlung zerstört werden, als neue durch Vernetzung hinzu kommen, wohingegen dies nicht der Fall ist für andere Bindungen (C=O, C–C).

Die Versuche haben gezeigt, dass eine Härtung des PLD erzeugten PMMAs zu Veränderungen der chemischen Bindungen im Polymer führt. Die Härtung des PLD-produzierten PMMAs lässt sich, effektiv während der PLD bei 200°C und nachträglich durch UV-Bestrahlung an Luft durchführen. Eine UV-Bestrahlung im Vakuum führt jedoch zu einem starken Abdampfen von Kettenfragmenten, sodass eine Bestrahlung im Vakuum für die Härtung ungeeignet ist.

Bei weiteren Messungen sollte die Sauerstoff K-Kante untersucht werden, um den Einfluss auf die C=O Bindungen besser dokumentieren zu können.

5.2.5 Parameteroptimierung bei der PLD am Beispiel des Bisphenol-A-Dimethacrylat (bisDMA)

Bisphenol-A-Dimethacrylat (bisDMA) ist eine dem Bisphenol-A verwandte chemische Verbindung, die als Weichmacher in der Kunststoffherstellung z.B. für Kunstharze in der Zahnmedizin [121, 122] eingesetzt wird. Im IMP wird bisDMA eingesetzt, um die Qualität von Polymer-Dünnschichten mittels PLD zu verbessern.

In einer Untersuchung in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Krebs (IMP, Universität Göttingen) sollte ermittelt werden, ob eine Variation des Abstandes zwischen dem Proben target und –Substrat bei der PLD zu einer Veränderung der chemischen Struktur der Probe führt. Zu diesem Zweck wurden drei bisDMA Proben (Dicke 200 nm) bei den Abständen 30 mm (Probe 1), 40 mm (Probe 2) und 50 mm (Probe 3) hergestellt. Anschließend wurden mit der XUV-Laborröntgenquelle NEXAFS-Spektren der Proben aufgenommen (Abbildung 5.15).

Da es bislang keine Veröffentlichung von NEXAFS-Spektren von bisDMA gibt, wurde die Zuordnung der Resonanzen mittels NEXAFS-Spektren bekannter Polymere mit gleichen funktionellen Gruppen (wie z.B. Polycarbonat) durchgeführt [1, 123, 124]. Es konnte gezeigt werden, dass es bei einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Proben target und Probensubstrat zu einer kontinuierlichen Abnahme des C=C-Anteils in der Probe kommt. Des Weiteren ist für die Probe beim größten Abstand keine Schulter im Spektrum bei ca. 289 eV (C=O Bindung) zu erkennen. Die Resonanzen, die für die chemischen Bindungen des bisDMA typisch sind, sind somit am deutlichsten bei kleinen Abständen. Somit liegt der Schluss nahe, dass kleinere Abstände eine geringere Zerstörung der Target-Moleküle während der PLD nach sich ziehen. Eine quantitative Aussage ist mit diesen Spektren jedoch nicht möglich. Dennoch konnte gezeigt werden, dass der Aufbau zur Prozessoptimierung von PLD eingesetzt werden kann.

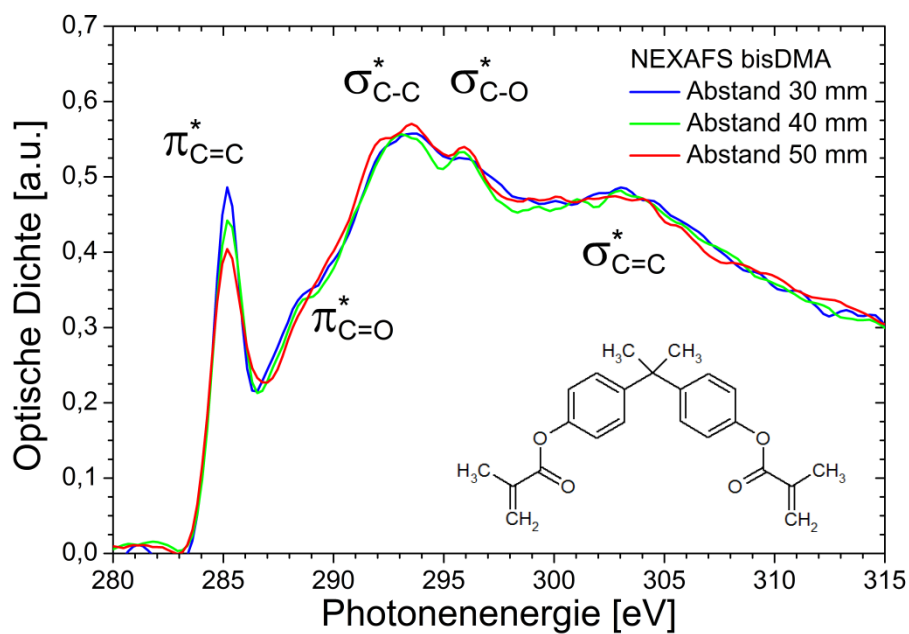


Abbildung 5.15: NEXAFS-Spektren von drei bisDMA Proben und dessen Strukturformel. Die Spektren wurden jeweils über 250 Pulse aufgenommen.

5.2.6 Preußisch Blau

Eisen(II)-Hexacyanoferrat(III) ist die in Wasser lösliche Variante des Preußisch Blau (bzw. „Berliner Blau“). Es ist ein mikrokristallines Salz, welches aus dem Anion Ferricyanid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und den Kationen Fe^{2+} und K^+ besteht. Obwohl es sich um ein Cyanid handelt (chemische Verbindung $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$) ist es nicht toxisch, was auf die starke Bindung der Cyano-Gruppen an das Eisen zurückzuführen ist.

An Preußisch Blau sollen Messungen zur Bestimmung der NEXAFS an den Eisen $L_{2,3}$ -Kanten durchgeführt werden. Die Fragestellung ist hierbei, ob die Intensität der Emission in diesem Spektralbereich ($L_2 = 719,9 \text{ eV}$, $L_3 = 706,8 \text{ eV}$) ausreichend ist für eine spektroskopische Untersuchung, da die Emission des Krypton dort um den Faktor zwei bis drei geringer ist, als an der Kohlenstoff K-Kante. Ferner wurde eine Methode zur Herstellung homogener Proben angewendet.

Für die Herstellung dünner, homogener Proben wurde Preußisch Blau in einem Verhältnis von 1:10 in einer Mischung aus Wasser und Formamid (Verhältnis 3:1) dissoziiert. Das Formamid wurde hinzugefügt, um die Verdunstungseigenschaften der Lösung zu beeinflussen. Ziel hierbei war es, den sog. Kaffeeering-Effekt zu unterbinden, bei dem sich Partikel in einem trocknenden Tropfen hauptsächlich am Rand ablagern. Er beruht auf Konvektion, die durch Oberflächen- und Grenzflächenspannungen des Tropfens auf einem Substrat hervorgerufen wird [125]. Er kann beeinflusst werden durch die Form der Partikel [126] oder der Konzentration der Dispersion bzw. Lösung [127]. Des Weiteren kann durch Zugabe eines zweiten Dispersions- bzw. Lösungsmittels der Marangoni-Effekt ausgenutzt werden, um die Kaffeeeringbildung zu unterbinden [128]. Dieser Effekt ist die Eigenschaft einer Flüssigkeit bei Auftreten eines Gradienten der Oberflächenspannung stets in Richtung der höheren Oberflächenspannung zu fließen [129]. In dem hier vorliegenden Fall führte die Zugabe von Formamid (höherer Siedepunkt und niedrigere Oberflächenspannung als Wasser) zu einer Umkehr der Konvektion in einem trocknenden Tropfen. Ursache hierfür ist der Umstand, dass die größte Verdunstung am Rand des Tropfens stattfindet. Dadurch erhöht sich am Rand des Tropfens die Konzentration des Formamids und die Oberflächenspannung im Randbereich sinkt, was zu einem Fluss zur Tropfenmitte hin führt, und somit zu einer Unterbindung des Kaffeeerings. Durch diese Methode soll eine Probe aus einem Salz erstellt werden, damit erstmals am vorgestellten Aufbau eine kristalline Probe mittels NEXAFS untersucht werden kann.

Abbildung 5.16 zeigt die NEXAFS-Spektren der Kohlenstoff K-Kante und der Eisen $L_{2,3}$ -Kante von Preußisch Blau. Die Zuordnung der Bindungen zum Spektrum im Bereich der Kohlenstoff K-Kante erfolgte über Referenzdaten aus der Literatur [1]. Danach gehört die Resonanz „2“ bei $287,1 \text{ eV}$ zum Übergang $1s \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}\equiv\text{N}$) und der Übergang $1s \rightarrow \sigma^*$ ($\text{C}\equiv\text{N}$) („6“) liegt bei $305,3 \text{ eV}$. Durch Vergleiche mit Literaturquellen kann die Lage des Ionisierungspotentials (IP, „4“) mit $E \approx 293 - 294 \text{ eV}$ bestimmt werden ([1], Seite 107). Die Struktur „3“ bei $289,5 \text{ eV}$ ist aufgrund ihrer Lage direkt vor dem IP wahrscheinlich auf Übergänge in Rydberg-Zustände zurückzuführen. Die zur C-Fe Einfachbindung gehörige

Resonanz ist ebenso wie die $L_{2,3}$ -Kanten des Kaliums (294,6 eV und 297,3 eV) im NEXAFS-Spektrum nicht erkennbar. Die Struktur bei 284 eV kann ebenso keiner Bindung in Preußisch Blau zugeordnet werden.

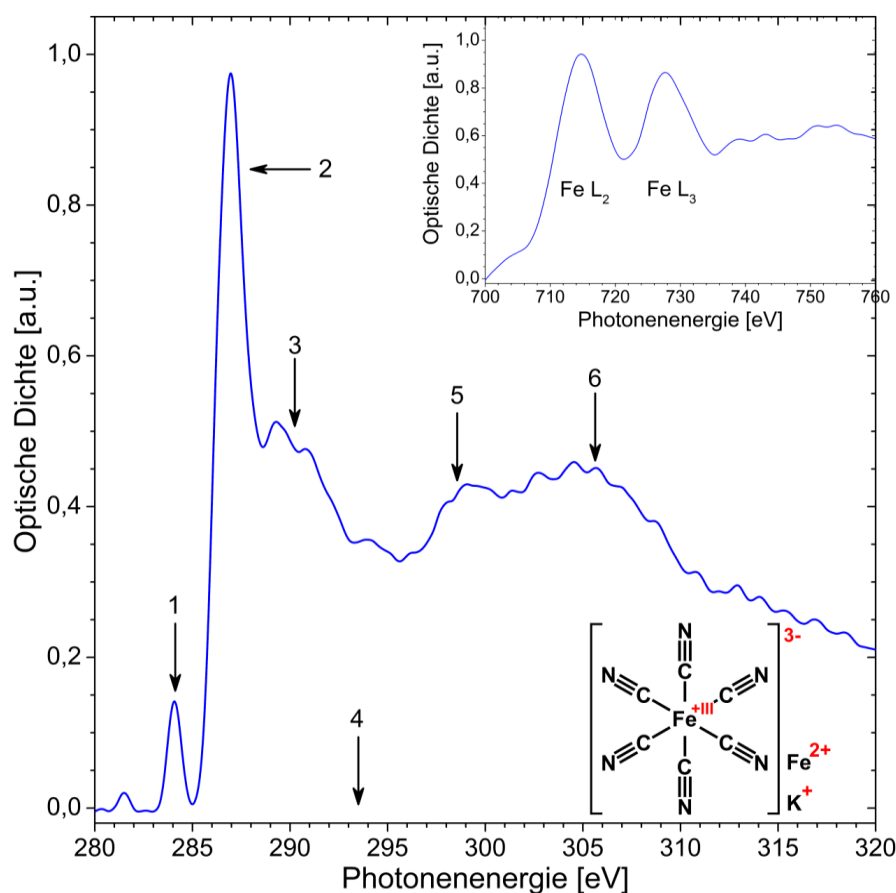


Abbildung 5.16: NEXAFS-Spektren an der Kohlenstoff K-Kante und an der Eisen $L_{2,3}$ -Kante (oben rechts) von Preußisch Blau (Mittelung über 300 Pulse). Die Spektren sind jeweils auf „1“ normiert.

Die stufenförmige Struktur „5“ bei 299,6 eV ist eine sogenannte Multi-Elektronen-Resonanz (MER), bei der neben dem Übergang aus dem $1s$ -Niveau in höhere antibindende Orbitale noch weitere Elektronen aus anderen Schalen angeregt werden. Finden diese zusätzlichen Übergänge in Orbitale des Atoms statt, spricht man von „Shake-Up“ Resonanzen. Finden sie hingegen ins Kontinuum statt, so werden sie „Shake-Off“ Resonanzen genannt. In der Regel führen Shake-Up Übergänge zu schmalen Resonanzen während Shake-Off Übergänge eine stufenförmige Struktur ausweisen bzw. einen gleichförmigen Untergrund erzeugen [1].

	Energie [eV]	Zuordnung
1	284,1	Unbekannt
2	287,1	$1s \rightarrow \pi^*$ ($C \equiv N$)
3	289,5	$1s \rightarrow \text{Rydberg}$
4	293-294	IP
5	299,6	MER
6	305,3	$1s \rightarrow \sigma^*$ ($C \equiv N$)

Tabelle 5.1: Die Energien und Zuordnungen der Resonanzen des NEXAFS-Spektrums von Preußisch Blau sowie das Ionisierungspotential der Kohlenstoff-Atome. Die Lage der Resonanzen wurde über Gauß-Fits ermittelt und die Lage der IP aus der Literatur entnommen.

Die Energiedifferenz zwischen der Multi-Elektronen-Resonanz und dem $1s \rightarrow \pi^*$ ($C \equiv N$) Übergang beträgt ca. 12 eV, was im Bereich der Bindungsenergie der Valenzelektronen des Kohlenstoffs liegt (1. Ionisierungsenergie 11,3 eV). Folglich handelt es sich hierbei um eine Shake-Off Multi-Elektronen-Resonanz des Kohlenstoffs mit den Übergängen $1s \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \text{IP}$.

Die $L_{2,3}$ -Kanten des Eisens sind zu höheren Energien verschoben (Abbildung 5.16, rechts oben), was auf die Oxidation des Eisens (+III) durch die Cyano-Gruppen zurückzuführen ist. Es sei jedoch angemerkt, dass die Daten des NEXAFS-Spektrums der Eisen L-Kanten aufwendig nachbearbeitet werden mussten, um die Resonanzen so gut sichtbar zu machen, wie sie hier erscheinen, da die Rohdaten sehr stark verrauscht waren. Dies ist zum einen auf die geringe Intensität der Spektren in diesem Spektralbereich und zum anderen auf die relativ geringe Konzentration der Eisenatome im Vergleich zum Kohlenstoff bzw. Stickstoff zurückzuführen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Nutzung von Formamid zur Verbesserung der Probenhomogenität beigetragen hat, auch wenn für jedes Probensystem aller Wahrscheinlichkeit nach ein neues Mischungsverhältnis ermittelt werden muss [127, 128]. Ferner konnten NEXAFS-Messungen an den Eisen $L_{2,3}$ -Kanten demonstriert werden, auch wenn die Datennachbearbeitung in diesem Fall aufwendig war. Nichtsdestotrotz sind NEXAFS-Untersuchungen mit der vorgestellten XUV-Laborröntgenquelle auch außerhalb des Wasserfensters möglich.

5.2.7 Ruß

Mit NEXAFS-Spektroskopie können neben relativ einfach strukturierten chemischen Verbindungen wie z.B. Polymeren auch komplexere Systeme untersucht werden. Darunter sind unter anderem Huminstoffe [130–132], Kohlen und deren Bestandteile [133–135] sowie Ruß aus verschiedensten Verbrennungsprozessen [136–138] von Interesse. Grundlage für diese Analysen bilden die zahlreichen systematischen Untersuchungen verschiedenster funktioneller Gruppen [124, 139–148], deren Ergebnisse die Zuordnung der molekularen Spezies zu spektralen Strukturen ermöglichen.

Die NEXAFS-Spektren von Ruß beispielsweise ermöglichen die Unterscheidung von Verbrennungsprodukten [149, 150] oder Lastzuständen von Dieselmotoren [151], sodass NEXAFS zur Optimierung von Verbrennungsprozessen [152, 153] oder zur Untersuchung von Rußpartikel-Entstehung in Dieselmotoren [153, 154] eingesetzt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an fünf verschiedenen Ruß-Proben aus Dieselmotoren durchgeführt. Für die Probenpräparation wurde jeweils eine 1%ige Suspension aus Ruß mit 2-Propanol hergestellt und anschließend 10 Minuten in einem Reagenzglas in ein Ultraschallbad gegeben, um die Rußpartikel möglichst gleichmäßig zu verteilen. Von dieser Suspension wurde 1 µl auf ein Si₃N₄-Fenster pipettiert. Um eine vollständige Verdampfung des 2-Propanols sicher zu stellen, wurden die Proben 30 Minuten auf 60° C erwärmt und anschließend 3 Stunden unter Vakuumbedingungen gelagert.

Die NEXAFS-Spektren der fünf Ruß-Proben sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren wurde die Resonanz bei ~285 eV jeweils auf „1“ normiert. Die Spektren sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich nur an wenigen Stellen (286 eV - 292 eV). Um sicher zu gehen, dass es sich hierbei nicht um Messartefakte handelte, wurden für einzelne Proben erneut NEXAFS-Spektren ermittelt. Da diese Spektren denselben Verlauf aufwiesen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den kleinen Unterschieden in den Absorptionsbanden tatsächlich um unterschiedliche chemische Zusammensetzungen der Ruß-Proben handelt.

Zusätzlich ist für verschiedene funktionelle Gruppen die Lage der Resonanz im NEXAFS-Spektrum an der Kohlenstoff K-Kante aufgetragen. Die zur Beschriftung gehörende horizontale Linie gibt hierbei den Energiebereich an, in dem der Schwerpunkt der Resonanz jedweder funktionellen Gruppe am wahrscheinlichsten auftritt [124, 139–148]. Mit Hilfe dieser Zuordnung können nun genauere Aussagen zu den NEXAFS-Spektren der fünf Ruß-Proben gemacht werden.

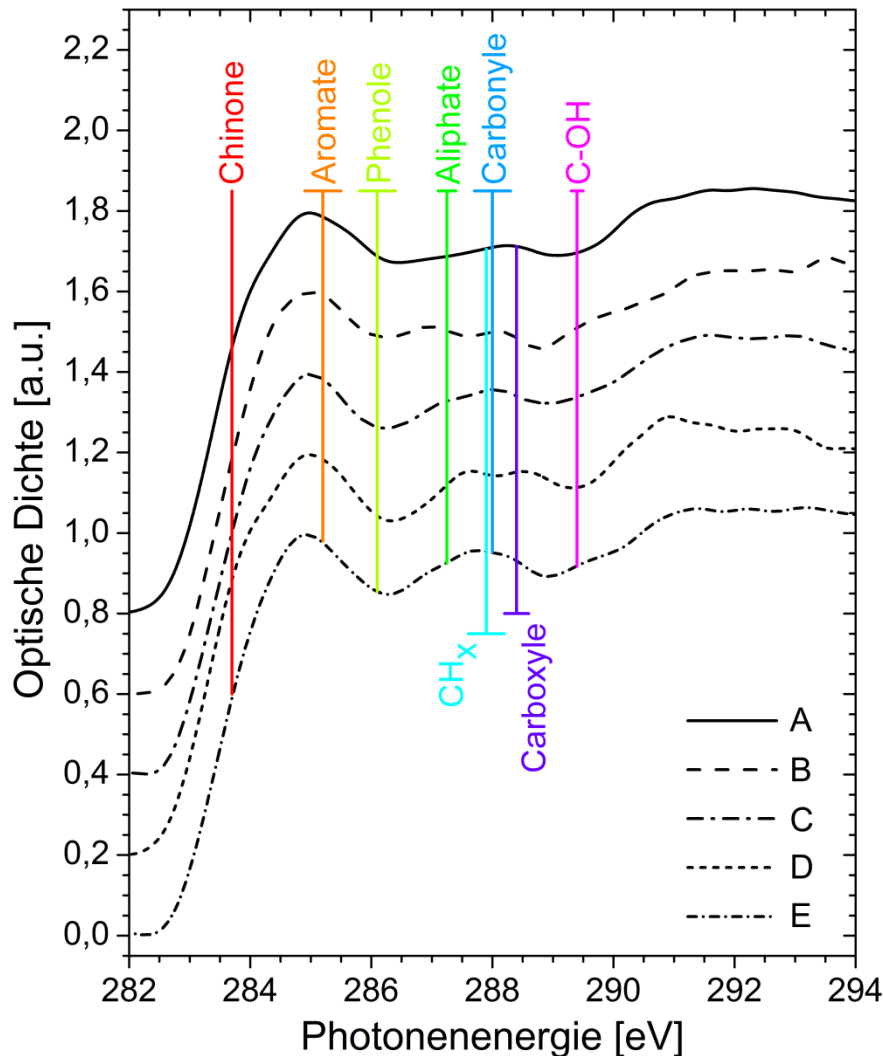


Abbildung 5.17: NEXAFS-Spektren der fünf Ruß-Proben und die Zuordnung der π^* - bzw. σ^* -Resonanz verschiedener funktioneller Gruppen zum Energiebereich im NEXAFS-Spektrum, an dem sie auftreten (nach [134]). Die Höhe der ersten Resonanz bei ~ 285 eV ist zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren jeweils auf „1“ gesetzt und zueinander verschoben. Die Spektren stellen eine Mittelung über jeweils 250 Pulse dar.

Die Spektren der Proben F3 und F6 besitzen eine leichte Schulter bei ~ 284 eV, was im Vergleich zu den anderen auf eine höhere Konzentration von Chinonen zurückzuführen ist. Alle Proben zeigten einen ausgeprägten Aromaten-Anteil und verschiedene Mischungsverhältnisse aus Phenolen und Aliphaten.

In einem zweiten Versuch wurde untersucht, ob sich die chemische Zusammensetzung des Rußes in Abhängigkeit der Partikelgröße verändert.

Hierfür wurde der Umstand genutzt, dass Partikel in Abhängigkeit ihrer Größe und Dichte unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeiten aufweisen. Vereinfachend soll hier angenommen werden, dass in erster Näherung die Dichte der Rußpartikel unabhängig von ihrer Größe ist und somit die großen Partikel schneller sedimentieren als die kleinen.

Für diese Untersuchung wurde aus einer Suspension eine Probe erstellt, in der es zu einem Sedimentieren der sichtbaren Partikel gekommen ist. Von dieser Probe wurde anschließend ein NEXAFS-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 5.18 zusammen mit dem Spektrum der nicht sedimentierten Probe gezeigt ist.

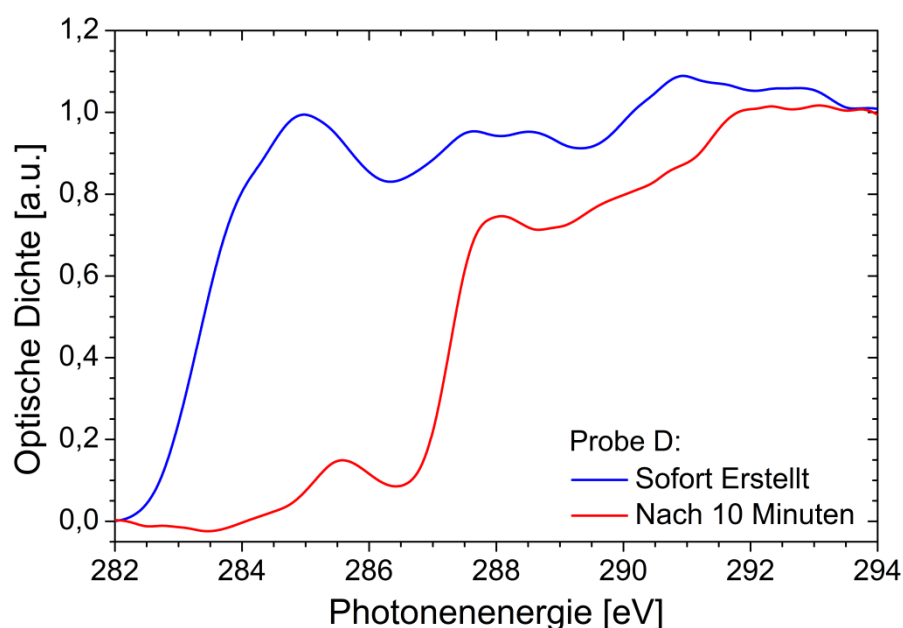


Abbildung 5.18: NEXAFS-Spektren des Probensystems „D“. Die eine Probe wurde sofort (blau) und die andere aus dem dekantierten Anteil (rot) einer teilsedimentierten 2-Propanol-Ruß Suspension erstellt.

Das NEXAFS-Spektrum der kleinen Rußpartikel aus Probe „D“ zeigt einen deutlich anderen Verlauf, als das der größeren Rußpartikel. Auffällig ist, dass die kleinen Partikel keine nennenswerten Anteile an Chinonen und Aromaten und nur einen kleinen Anteil an Phenolen aufweisen. Erst bei ~287,5 eV ist die erste starke Resonanz im NEXAFS-Spektrum zu sehen, welche wahrscheinlich auf aliphatische Verbindungen (CH_x , Carbonyle und Carboxyle) zurückzuführen ist. Aus den Spektren kann man somit den Schluss ziehen, dass große Partikel einen Aren-Charakter haben, während kleine Partikel hauptsächlich aliphatischer Natur sind.

Abschließend lässt sich feststellen, dass eine Unterscheidung verschieden großer Partikel und deren chemischen Einordnung möglich ist, auch wenn Aussagen zum

Mischungsverhältnis der funktionellen Gruppen noch verbessert werden können. Ein Einbeziehen anderer Analysemethoden (z.B. REM) kann den Informationsgewinn ebenso verbessern, wie die Implementierung von analytischer Software zur genauen Bestimmung der Resonanzlage in NEXAFS-Spektren.

5.3 Zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die zeitaufgelöste Röntgenspektroskopie ist eine Methode um die zeitlichen Abläufe chemischer und struktureller Vorgänge zu untersuchen. In einem sogenannten *Pump-Probe*-Versuch wird hierbei ein Probensystem zunächst mittels Laser angeregt (Pump) und dann mit einem XUV- Puls spektroskopisch vermessen (Probe) [155–157]. Um die Dynamik der chemisch-strukturellen Veränderungen verfolgen zu können, werden gepulste Röntgensysteme genutzt [158]. Hierbei werden zeitliche Auflösungen im niedrigen Femtosekunden-Bereich an FELs [159], oder mit auf Femtosekunden-Lasern basierenden Quellen, wie z.B. HHG-Systemen [160] oder laserinduzierten Plasma-Systemen [50, 60, 161] erreicht.

Die zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie ermöglicht im Prinzip die Untersuchung der Parameter, die mittels NEXAFS auch untersucht werden können (Kapitel 2.1.4). Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber z.B. der zeitaufgelösten Röntgendiffraktometrie ist der Umstand, dass auch ungeordnete Systeme untersucht werden können [162]. Im Folgenden wird die Verwendung der XUV-Laborröntgenquelle für zeitaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie vorgestellt [163].

5.3.1 Probensystem und experimenteller Aufbau

Als Probe für die zeitaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie dient das perovskitische Manganoxid $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (*PCMO*). Als Perovskite bezeichnet man Kristalle, die eine Kristallstruktur aufweisen, wie sie in Abbildung 5.19 zu sehen ist. Perovskitische Manganoxide sind seit der Entdeckung des sog. *colossale negative-magnetoresistive effect* (*CMR*) von großem wissenschaftlichem und technischem Interesse. Das Anlegen eines Magnetfeldes an diese Materialien kann zu einer Verringerung der Leitfähigkeit von bis zu sieben Größenordnungen führen [164–166]. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass der Phasenwechsel zwischen isolierender und metallisch leitender Phase auch durch Photonen [167–169], Vibrationen [170], statischen elektromagnetischen Feldern [171] und Bestrahlung mit Elektronen [172] eingeleitet werden kann.

In Bezug auf den Phasenwechsel ist die wichtigste Komponente das Sauerstoff-Oktaeder, welches das Mangan umgibt (Abbildung 5.19). Aufgrund der oktaedrischen Anordnung des Sauerstoffs sind die fünf d-Orbitale des Mangan aufgespalten in drei t_{2g} -Orbitale und zwei energetisch höher liegende e_g -Orbitale. Wahl und Mischungsverhältnis der übrigen Atome im Perovskit wiederum beeinflussen den Ionisierungsgrad des Mangans. Im Falle von PCMO führt Calcium zur Entstehung von Mn^{4+} , mit drei Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen, wohingegen Praseodym zu Mn^{3+} führt, welches ein zusätzliches Elektron in einem der e_g -Orbitale hat. Unter bestimmten Umständen (s.o.) kann es zu Veränderungen der energetischen Lage der Orbitale kommen, so dass es für die Elektronen in den e_g -Orbitalen des Mn^{3+} möglich wird über ein Sauerstoff 2p-Orbital zu einem benachbarten Mn^{4+} zu „hüpfen“ und das Manganoxid damit in

die leitenden Phase zu überführen. Für genauere Erläuterungen sei an dieser Stelle auf die Erklärungsmodelle und Diskussionen in der Literatur verwiesen [173–175].

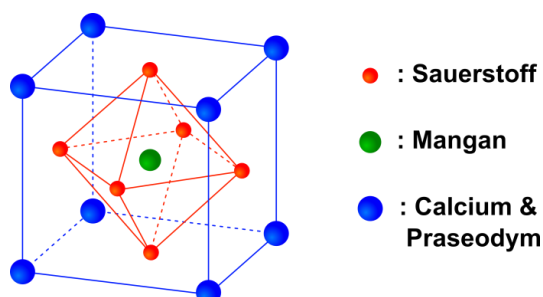


Abbildung 5.19: *Einheitszelle des Perovskits PCMO.*

Der Phasenwechsel im PCMO kann in gekühltem Zustand ($T < 130$ K) mit Hilfe eines Laserpulses ausgelöst werden. Dies führt zu einer Abnahme der Energie des Hybrid-Orbitals zwischen Sauerstoff 2p und Mangan e_g [176], welche im NEXAFS Spektrum der Sauerstoff K-Kante bei $E = 530,4$ eV nachweisbar ist und im vorliegenden Versuch untersucht wurde. Näheres hierzu in Kapitel 5.3.2.

Abbildung 5.20 zeigt den experimentellen Aufbau für die zeitaufgelösten NEXAFS-Spektroskopie. Zur Erzeugung des XUV-Plasma (*Probe-Puls*) sowie für den Pump-Puls wurde der ps-Laser von Ekspla verwendet, um eine bestmögliche Zeitauflösung (~ 170 ps) zu erreichen. Für die XUV-Quelle wurde als Targetgas Krypton und zur spektralen Filterung Aluminium verwendet, da das Hauptaugenmerk auf die Sauerstoff K-Kante ($E = 543$ eV) gelegt wurde. Der Pump-Puls wurde mit Hilfe eines Strahlteilers erzeugt, der ca. 4 % der Laserpuls-Energie vom Hauptstrahl trennte. Die Verzögerungseinheit ermöglichte eine Variation des Zeitunterschieds zwischen Pump- und Probe-Puls zwischen $-2,0$ ns (Probe- vor Pump-Puls) bis $+3,5$ ns (Probe- nach Pump-Puls). Zur Kühlung der Probe wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Kryostat (Oxford Instruments, Mikrostat, Temperaturstabilität $\pm 0,1$ K) genutzt.

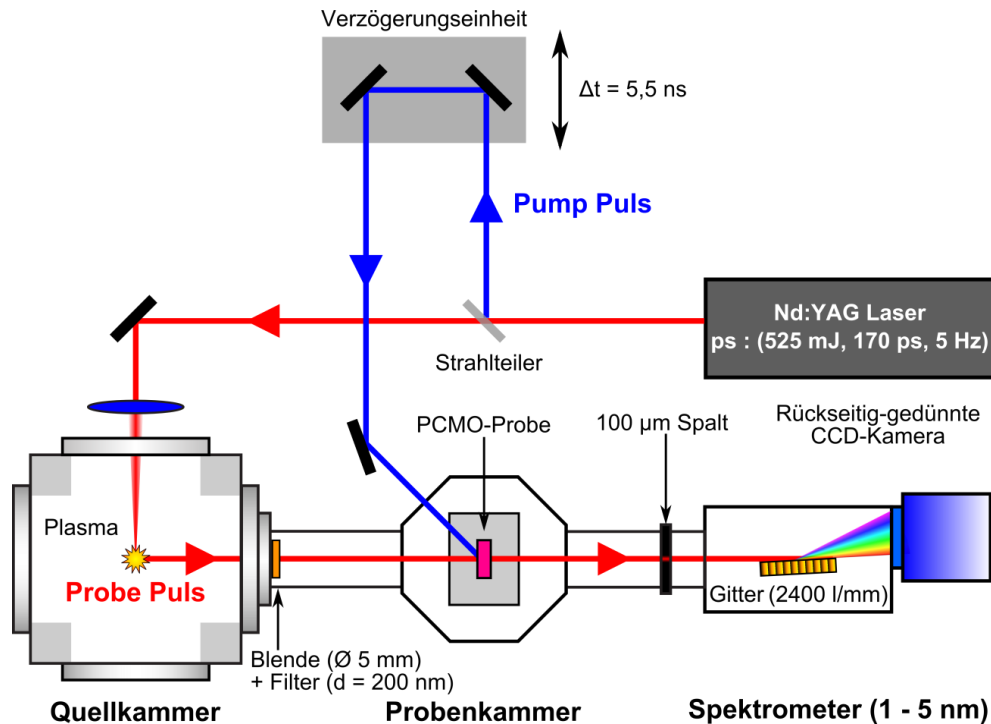


Abbildung 5.20: Experimenteller Aufbau für zeitaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie mittels eines „Pump-Probe“-Aufbaus. Der Strahlteiler erzeugt einen Pump-Puls mit ca. 4% der Pulsenergie des Hauptstrahls. Diese Energie reicht aus, um eine Anregung der Probe zu erlangen.

5.3.2 Messungen und Auswertung

Untersucht wurden 300 nm dicke PCMO-Schichten (Dicke ca. 300 nm), die auf Si_3N_4 -Fenster präpariert wurden (Quelle: Jonas Norpoth, Arbeitsgruppe Prof. Jooß, IMP Universität Göttingen). Die Probe wurde mit Hilfe eines Kupferrahmens auf dem Kryostaten befestigt, um eine gleichmäßige Kühlung der Probe sicherzustellen. Die Probentemperatur betrug 100 K und der Kryostat mit der Probe wurde im rechten Winkel zum Abfrage-Puls positioniert.

Die Laserpuls-Energie betrug ca. 240 mJ, was einer Pulsenergie von ca. 9 mJ im Pump-Puls entspricht. Der Pump-Puls wurde unter einem Winkel von 45° auf die Probe fokussiert (ca. $16 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$). Die daraus resultierende Energiedichte von 30 mJ/cm^2 reichte zur Induzierung des Phasenwechsels aus [168]. Die Kalibration der Verzögerungseinheit wurde mit Hilfe einer schnellen Photodiode, einem schnellen Oszilloskop (Tektronix, DPO 7254, 2.5 GHz, 40 GS/s) und den bekannten Weglängen der Laserpulse ermittelt.

Um die erwarteten, nur sehr geringen Intensitätsunterschiede im NEXAFS-Spektrum der Sauerstoff K-Kante zu untersuchen, die vom Photonen-induzierten Phasenwechsel herrühren, muss eine hohe Reproduzierbarkeit der Plasmaintensität über den Verlauf der Messungen garantiert sein. Dies wurde

durch die Verwendung des Ekspla bei einer Repetitionsrate von 1 Hz erzielt (Kapitel 4.4, Seite 52). Die Genauigkeit der Messungen wurde weiter verbessert, indem für jeden Messpunkt ein Spektrum über 100 Pulse aufgenommen und jeweils eine Referenzmessung durchgeführt wurde. Ein NEXAFS-Spektrum von PCMO ist in Abbildung 5.21 zu sehen.

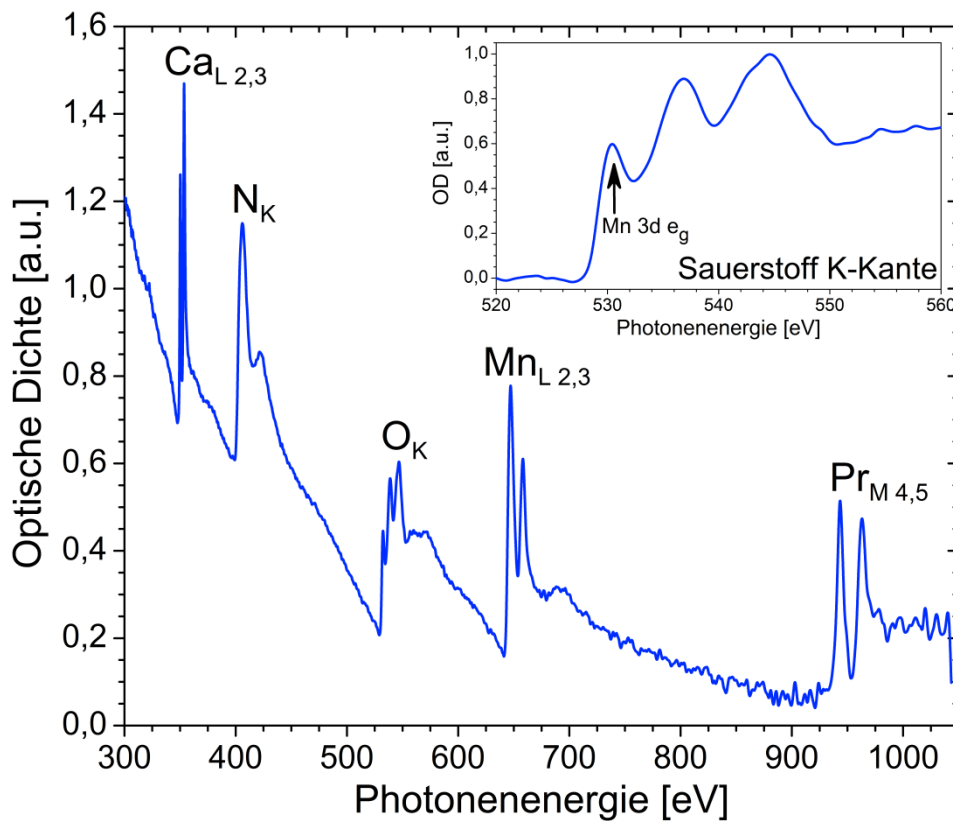


Abbildung 5.21: NEXAFS-Spektrum PCMO sowie der Nahkantenbereich der Sauerstoff K-Kante (Probendicke: 300 nm, gemittelt über 300 Pulse). Die Stickstoff K-Kante im Übersichtsspektrum rührt von dem Si_3N_4 -Substrat her, auf dem das PCMO präpariert wurde (nach [163]).

Von jedem in PCMO vertretenen Element (Praseodym, Calcium, Mangan, Sauerstoff) kann in diesem Spektralbereich eine Absorptionskante gefunden werden. Das Hauptaugenmerk wurde jedoch auf die Resonanz in der Sauerstoff K-Kante gelegt ($E=530,4\text{ eV}$), welche von der Hybridisierung mit Mangan-Orbitalen ($\text{Mn } 3d\ e_g$) herrührt, da diese Orbitale maßgeblich am Wechsel zwischen isolierender und metallisch leitender Phase beteiligt sind. Eine Veränderung der Energie dieser Orbitale zeigt sich in der Veränderung der Lage im NEXAFS-Spektrum so dass sich hierüber die zeitliche Entwicklung des Phasenwechsels [176] beobachten lässt. Als Maß der Veränderung wurde das Maximum der

Intensität der Resonanz bei $E = 530,4 \text{ eV}$ verwendet, da eine Lageänderung der Resonanz einhergeht mit einer Abnahme der optischen Dichte an dieser Stelle.

Eine Verringerung der optischen Dichte an einer Stelle in einem NEXAFS-Spektrum durch eine Veränderung der Energie der Orbitale kann durch die Differenz zwischen der optischen Dichte nach der Veränderung und vor der Veränderung berechnet werden.

$$OD_a - OD_n = -\ln\left(\frac{I_a}{I_0}\right) + \ln\left(\frac{I_n}{I_0}\right) = -\ln\left(\frac{I_a}{I_n}\right). \quad (5.2)$$

Hierbei ist OD die optische Dichte nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Formel (2.10)), I_0 ist die Intensität eines reinen Krypton-Spektrums, I_a die Intensität eines Krypton-Spektrums nach Transmission durch eine „angeregte“ Probe und I_n die Intensität eines Krypton-Spektrums nach Transmission durch eine „nicht-angeregte“ Probe [163].

Die energetische Veränderung der Mangan e_g -Orbitale kann somit unter der Voraussetzung, dass I_0 stabil ist, ohne die Messung eines reinen Krypton-Spektrums ermittelt werden. Die Probe muss somit nicht für jede Referenzmessung aus dem XUV-Strahlengang entfernt werden und es wird stets derselbe Bereich der Probe untersucht. Die Messung des Krypton-Spektrums mit der Intensität I_n wurde zum Zeitpunkt $t = -2 \text{ ns}$ vor dem Pump-Puls durchgeführt. Der so ermittelte Verlauf der Intensitätsänderung bei $E = 530,4 \text{ eV}$ ist in Abbildung 5.22 gezeigt.

Nach optischer Anregung durch den Pump-Puls fällt die Intensität der Mn- e_g Resonanz um ca. 2,5 %, wobei die Zeitkonstante $\tau \approx 230 \text{ ps}$ beträgt. Diese Zeitkonstante spiegelt die temporale Auflösungsgrenze wieder, da bei Messungen mit Synchrotron-Strahlquellen an PCMO geringere Werte ($\tau \approx 70 \text{ ps}$) ermittelt wurden [176], wobei auch diese Messungen durch die Pulslänge der genutzten Pulse limitiert wurde. Nach ca. 700 ps relaxiert das angeregte System in seinen Ausgangszustand mit einer Zeitkonstante von $\tau \approx 1700 \text{ ps}$. Diese Messung zeigt, dass der Wechsel von isolierender zur leitenden Phase auf einer Zeitskala von unter 230 ps abläuft, während der Wechsel hin zur isolierenden Phase im Bereich einiger Nanosekunden liegt. Die Datenfits wurden für drei verschiedene Abschnitte durchgeführt (Vor der Anregung, Phasenwechsel und Relaxation) und dienen der besseren Sichtbarkeit des Verlaufes. Zudem wurden über die zwei exponentiellen Fit-Funktionen die Zeitkonstanten ermittelt.

Die Untersuchung zeigt die Durchführbarkeit zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie mit dem hier vorgestellten Laboraufbau mit einer Auflösung von $\tau \approx 230 \text{ ps}$ [177].

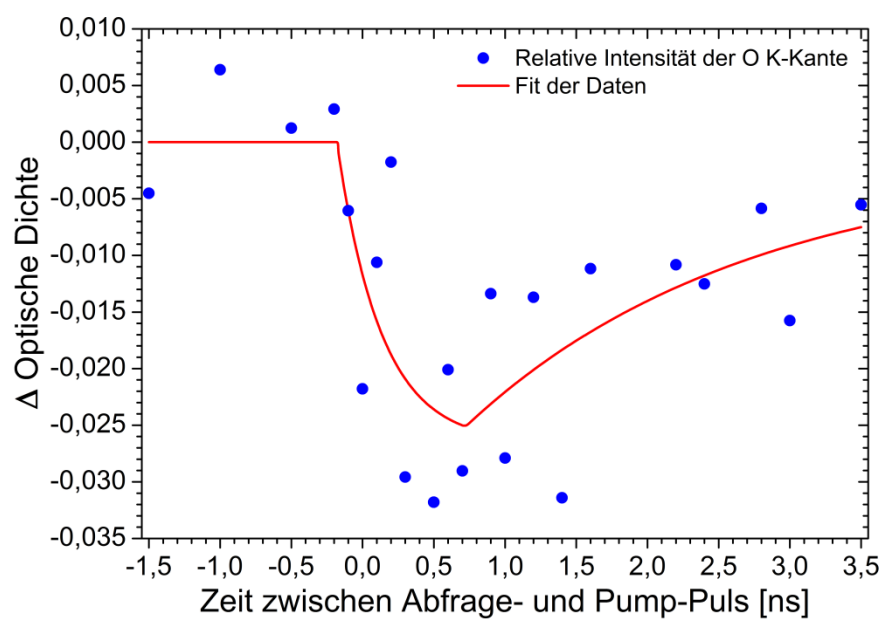


Abbildung 5.22: *Relative Intensität der Sauerstoff K-Absorptionskante in Abhängigkeit des Zeitunterschiedes zwischen dem Pump- und dem Abfragepuls.*

5.4 Referenzierung der Quellintensität mittels Photodiode

Die Überwachung physikalischer Größen im Rahmen einer Regelung oder Referenzierung findet auf vielen technischen Gebieten statt, wie z.B. bei elektrischen Geräten, Fahrzeugen oder technischen Großanlagen in der Industrie oder der Forschung [178]. Ziel hierbei ist es, Parameter (z.B. Temperatur, Geschwindigkeit, Ort, Leistung etc.) gezielt zu verändern oder sie konstant zu halten, um Ereignisse bzw. Ergebnisse reproduzierbar und damit vergleichbar zu machen.

Die Überwachung des Photonenflusses an Synchrotron-Strahlquellen während der Röntgenabsorptionsspektroskopie geschieht in der Regel mit Hilfe von (goldbeschichteten) Metallnetzen, die im Photonenstrahl positioniert sind [1]. Die Anzahl der aus dem Netz gelösten Photoelektronen dient hierbei als Maß für die Stärke des Photonenflusses und somit als Referenzmonitor. Im Spektralbereich harter Röntgenstrahlen (1,75 keV - 10 keV) kommen statt eines Netzes auch 5 - 20 μm dünne Transmissions-Photodioden zur Referenzierung zum Einsatz [179].

Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus findet die Messung der Proben Transmission und der Referenz nicht zeitgleich statt, sondern sequentiell. Wird die Quell-Intensität nicht überwacht, kann es während der Messungen unbemerkt zu einer Veränderung der Emission des Plasmas kommen, was nicht reproduzierbare (NEXAFS-) Spektren zur Folge hat. Insbesondere lange Messungen (>1000Pulse) z.B. von dicken Proben oder Pump-Probe Experimente (Dauer des Versuches ca. 2 Stunden, siehe Kapitel 5.3) sind für solche Emissionsveränderungen besonders anfällig. Ursache dieser Veränderungen können z.B. thermische Effekte im Laser (siehe Kapitel 4.4) oder Veränderungen der Raumtemperatur sein [180]. Abbildung 5.23 illustriert den Einfluss, den Emissionsveränderungen auf die Messungen von NEXAFS-Spektren haben können.

Sind zwei Emissionsspektren identisch, so ergibt sich als Quotient dieser Spektren eine „1“. Ist dies nicht mehr der Fall, so ergibt eine Division ein zu „1“, verschiedener Wert. In dem hier vorliegenden Fall wurden Krypton-Spektren (jeweils über eine Minute integriert) zu verschiedenen Zeitpunkten einer Langzeituntersuchung (Minute 4, 20, 40, 60 und 80) durch eine Referenz (Minute 1) dividiert. Der Verlauf der Quotienten ist stark verrauscht und zeigt mit zunehmendem zeitlichem Abstand zur Referenz Strukturen, die denen eines Krypton-Spektrums ähneln. Offensichtlich kam es über den langen Zeitraum zu einer Verringerung der Quell-Intensität (Kapitel 4.4). Diese Strukturen würden sich auch in einem NEXAFS-Spektrum wiederfinden und die gewonnenen Daten verfälschen.

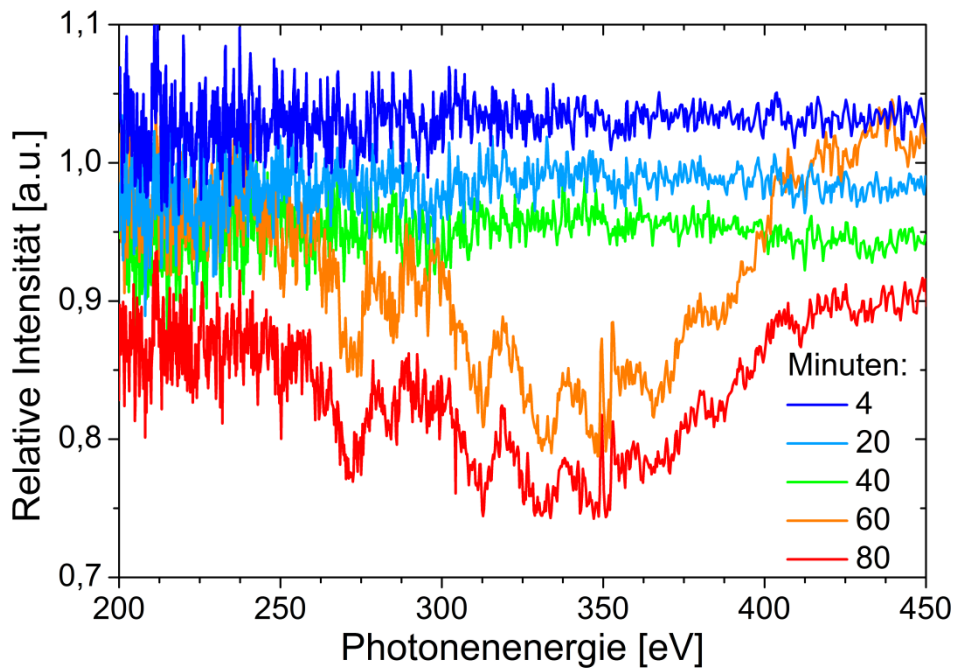


Abbildung 5.23: Verlauf der Quotienten aus Krypton-Spektren einer Langzeituntersuchung und einer Referenz, die zu Anfang des Experimentes aufgenommen wurde.

In einem Versuch sollte festgestellt werden, ob es möglich ist, durch eine Überwachung der Quell-Intensität mit einer XUV-Photodiode auf das Emissionsspektrum eines Plasmas zu schließen. Hierzu wurde die bereits in Kapitel 4.3.1 vorgestellte XUV-Diode verwendet und als Laser der Quantel Nanosekunden-Laser genutzt (siehe Tabelle 3.1, Seite 24). Zwischen der XUV-Diode und dem Spektrometer wurde nun eine Kreuzkalibration durchgeführt, um später mit Hilfe der Diode die Emissionsspektren zu bestimmen.

Abbildung 5.24 zeigt die prinzipielle Herangehensweise bei diesem Versuch. Im ersten Schritt wurden bei verschiedenen Laser-Intensitäten im Fokus 100 Kryptonspektren (Energiebereich 200 eV - 450 eV) und zeitgleich mit der XUV-Diode ein Diodensignal über die 100 Pulse gemittelt aufgenommen (Abbildung 5.24, a). Als Zweites wurden für jede CCD-Spalte (b, hier z.B. 350 eV) die CCD-Counts der aufgenommenen Spektren gegen die Diodensignale der jeweiligen Spektren aufgetragen (c). Die Intensität der Kryptonspektren steigt für jede CCD-Spalte in Abhängigkeit der Laser-Intensität stetig an. Somit kann einem Spektrum ein Diodensignal zugewiesen werden. Für die Datenpunkte zu jeder CCD-Spalte wurde im dritten Schritt ein exponentieller Fit durchgeführt und die Fit-Parameter in einer Datenbank zusammengefasst. Mit dieser Datenbank, einer Exponentialfunktion und einem Diodensignal als Variable (d) konnten nun „synthetische“ Kryptonspektren aus dem Diodensignal berechnet werden.

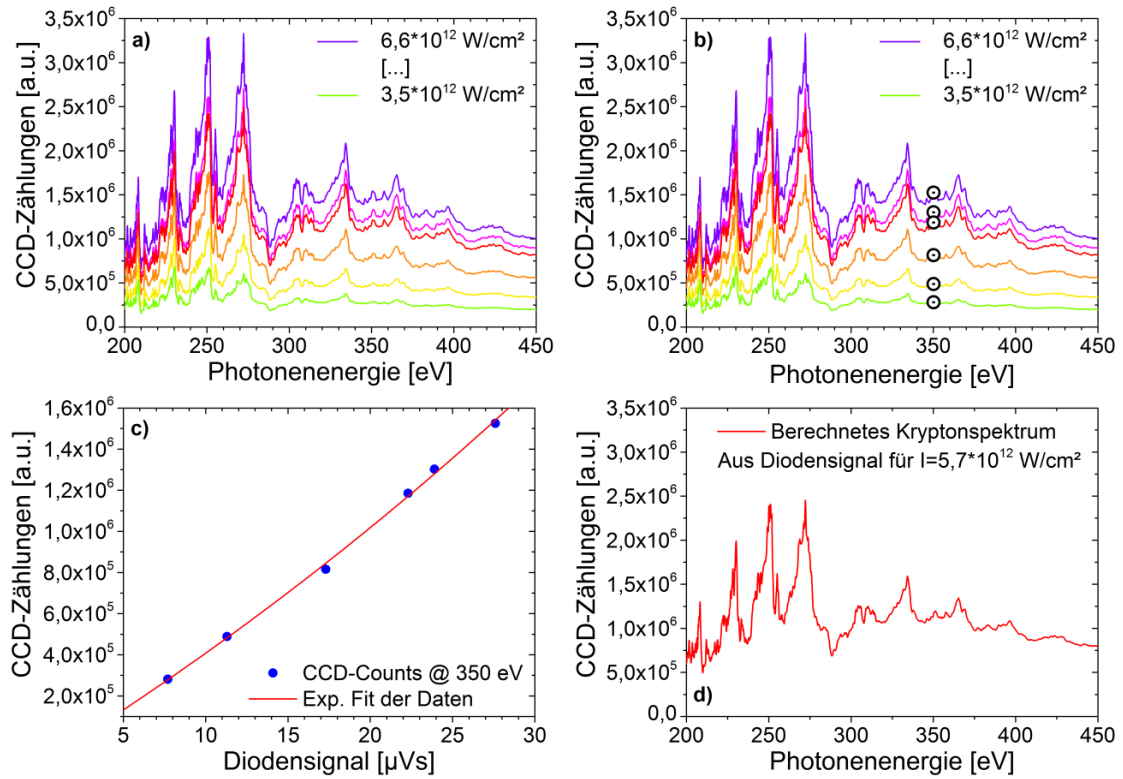


Abbildung 5.24: a) Kryptonspektren im Spektralbereich zwischen 200 eV und 450 eV für verschiedene Laser-Intensitäten im Fokus. b+c) CCD-Counts jedes dieser Kryptonspektren für eine CCD-Zeile bzw. Photonenenergie aufgetragen gegen das zeitgleich bestimmte Diodensignal. d) Der für jede Datenreihe gewonnene exponentielle Fit kann nun genutzt werden, um alleine aus dem Diodensignal ein Krypton-Spektrum zu berechnen.

Um zu überprüfen wie gut diese Referenzierung funktioniert, wurde ein Krypton-Spektrum über 100 Pulse ermittelt und zeitgleich mit der XUV-Diode ein über die Messung gemitteltes Diodensignal aufgenommen. Aus diesem Diodensignal wurde ein Krypton-Spektrum mit Hilfe der erstellten Datenbank berechnet. Dieses „synthetische“ Krypton-Spektrum wurde nun durch das reell ermittelte Krypton-Spektrum geteilt. Der Quotient dieser Spektren ist in Abbildung 5.25 im Vergleich zu den bereits in Abbildung 5.23 gezeigten Spektren aufgetragen. Dieser Quotient ist näher an der idealisierten „1“, als die zuvor gezeigten Quotienten und ist deutlich weniger verrauscht. Das synthetische Spektrum ist demnach dem realen deutlich ähnlicher, als sukzessive aufgenommene Spektren.

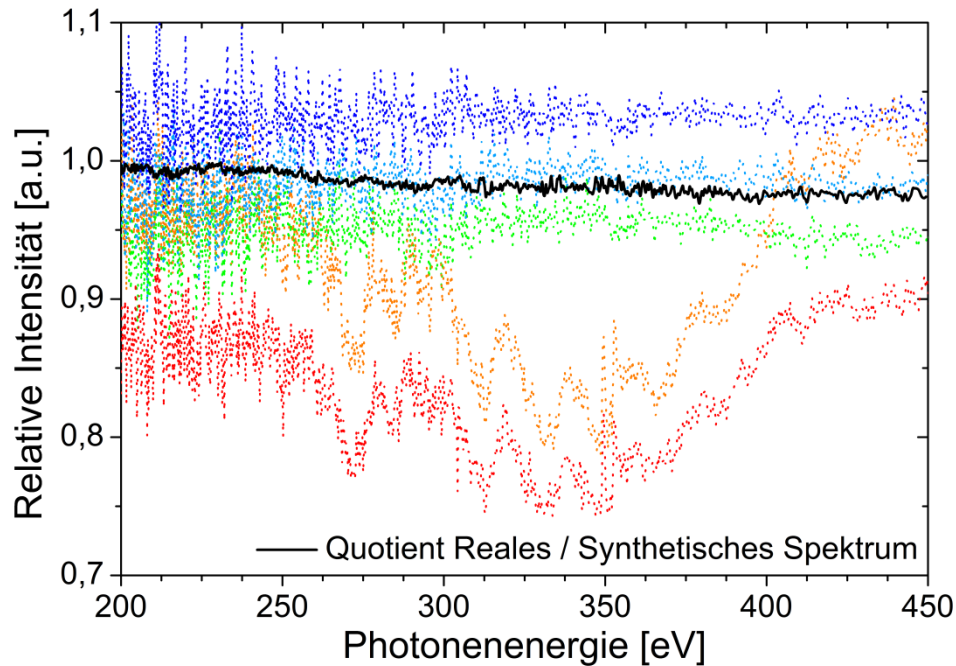


Abbildung 5.25: *Quotient aus einem realem Spektrum und einem Spektrum, welches über ein Diodensignal berechnet wurde (schwarz). Das Diodensignal wurde zeitgleich zum realen Spektrum ermittelt und ist ebenso über 100 Pulse gemittelt.*

Nun liegt die Frage nahe, ob es möglich ist ein NEXAFS-Spektrum aus einem Transmissionsspektrum und einem synthetischen Krypton-Spektrum zu ermitteln. Um dies zu überprüfen wurden NEXAFS-Messungen mit dem Polyimid PMDA-ODA (Probendicke 125 nm) durchgeführt. Als erstes wurde das Transmissionsspektrum über 100 Pulse gemessen und zeitgleich ein über diese 100 Pulse gemittelt Diodensignal bestimmt. Danach wurde ein herkömmliches Referenzspektrum über 100 Pulse ermittelt. Mit dem Transmissions- und dem realen Referenzspektrum wurde nun auf herkömmliche Weise ein NEXAFS-Spektrum berechnet. Mit Hilfe des Diodensignals wurde anschließend ein synthetisches Referenzspektrum erstellt und ebenfalls ein NEXAFS-Spektrum berechnet. Dieser Versuch wurde bei drei verschiedenen Laser-Intensitäten im Fokus durchgeführt. Die herkömmlich ermittelten und über das Diodensignal berechneten NEXAFS-Spektren sind in Abbildung 5.26 gezeigt.

Die zusammen gehörenden NEXAFS-Spektren wurden zum besseren Vergleich übereinander gelegt. Die NEXAFS-Spektren sind nahezu identisch, wobei bei niedrigeren Laser-Intensitäten leichte Abweichungen bei höheren Energien (> 310 eV) auftreten. Dieser Versuch zeigt, dass es möglich ist, NEXAFS-Spektren nur mit einer Transmissionsmessung der Probe und einer XUV-Diodenmessung zu bestimmen.

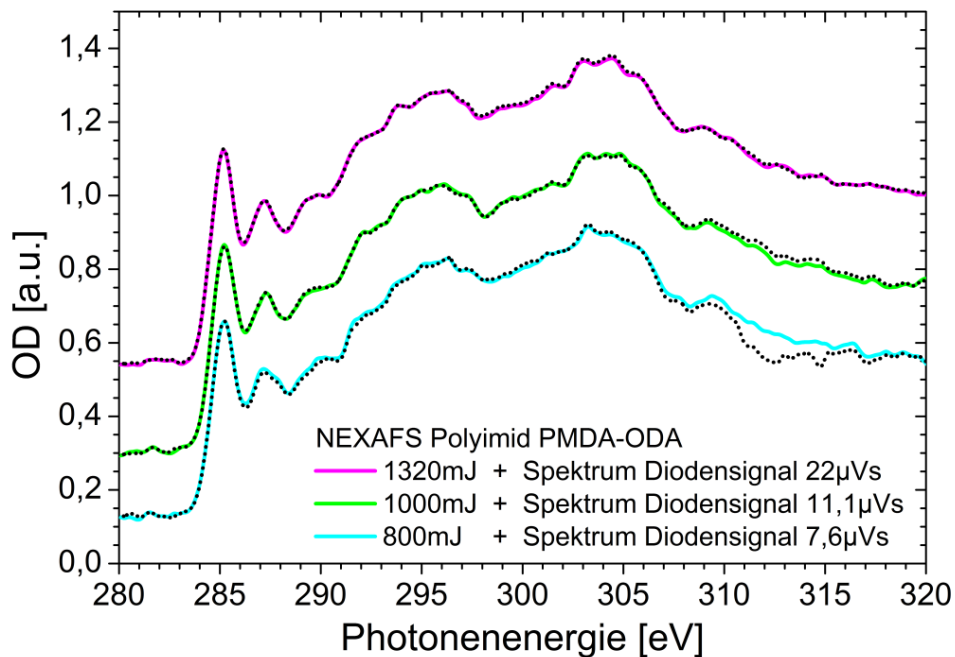


Abbildung 5.26: NEXAFS-Spektren einer 125 nm dicken PMDA-ODA Probe für verschiedene Intensitäten im Laserfokus, die mit einem realem Spektrum ermittelt wurden (farbige Linien), sowie jene, die als Referenz ein berechnetes Spektrum hatten (schwarze, gepunktete Linie). Die zueinander gehörigen NEXAFS-Spektren sind jeweils zum besseren Vergleich übereinander gelegt.

Welchen Vorteil hat diese Referenzierung mit einer XUV-Diode, wenn das hier vorgestellte Ergebnis dasselbe ist, wie bei der „herkömmlichen“ Messung?

Für Fälle, in denen es nicht möglich ist eine Referenzmessung durchzuführen (siehe Kapitel 5.3), kann mit Hilfe der XUV-Diode sofort eine Referenz ermittelt werden. Bei Untersuchungen der Wechselwirkung (Degradation) einer Probe mit XUV-Strahlung kann die Probe kontinuierlich bestrahlt werden, ohne dass es für Referenzmessungen zu Unterbrechungen kommt. Durch das Weglassen der Referenzmessung ist zudem die einzige XUV-Strahlung, mit der die Probe in Wechselwirkung tritt, aus der Transmissionsmessung selbst. Eine Veränderung bzw. Degradation der Probe durch XUV-Strahlung während der Referenzmessung ist somit ausgeschlossen.

In Verbindung mit den hohen Intensitäten des Krypton-Spektrums im Bereich der Kohlenstoff und Sauerstoff K-Kanten wäre man dann in der Lage, Einzelpuls-NEXAFS-Spektroskopie durchzuführen, da die Puls-zu-Puls Schwankungen eine geringere Rolle spielen würden. Mit der hier vorgestellten Methode kann das Rauschen der NEXAFS-Einzelspektren wahrscheinlich weiter verringert werden.

Bei dem hier vorgestellten Versuch wird das Diodensignal stets über die Messung gemittelt. Eine Verbesserung der Methode kann jedoch erreicht werden, in dem man für jeden einzelnen Plasmapulss der Messung das Diodensignal aufnimmt und Einzel-Kryptonspektren berechnet. Auf diese Weise wäre der Aufbau komplett unabhängig von auftretenden Quellschwankungen, egal wie schnell und wie drastisch sie ausfallen würden. Somit wäre es möglich die Quelle bei 5 Hz zu nutzen, da die Veränderung der Laserpuls-Intensität durch die Referenzierung kompensiert würde.

Es ist abschließend festzuhalten, dass eine dauerhafte Implementierung einer XUV-Diode zur ständigen Überwachung bzw. Referenzierung der Quelle große Vorteile mit sich bringen würde. Auf diese Art und Weise kann die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse merklich verbessert werden und damit die Qualität des Aufbaus stark hinzugewinnen, der Anwendungsbereich wird vergrößert und die Aussagekraft der Ergebnisse nimmt stark zu.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Weiterentwicklung und umfassende Charakterisierung eines auf einer XUV-Laborröntgenquelle aufbauenden Absorptionsspektrometers beschrieben. Dieser Laboraufbau wurde genutzt, um spektroskopische Untersuchungen der Feinstruktur der Absorptionskanten verschiedener Elemente im Spektralbereich von 1 - 5 nm durchzuführen.

Bei der spektralen Charakterisierung der XUV-Quelle wurde das Emissionsverhalten der Plasmen für verschiedene Targetgase in Abhängigkeit der Laser-Intensität im Fokus ermittelt. Hierbei konnte unter anderem gezeigt werden, dass sich die Emissionsmaxima der breitbandig emittierenden Targetgase (Argon, Krypton) bei steigender Laser-Intensität im Fokus zu höheren Energien verschieben. Es wurde der Einfluss sich verändernder Elektronendichten aufgezeigt und für den Nanosekunden- und Pikosekunden-Laser bei Nutzung von Stickstoff als Targetgas die Photonenflüsse und Brillanzen ermittelt. Es konnte demonstriert werden, dass die Bestimmung der Photonenflüsse und Brillanzen mit einer XUV-Diode ebenso wie mit dem Spektrometer in guter Übereinstimmung ermittelt werden können. Die höchsten Werte wurden mit dem Pikosekunden-Laser bei einer Intensität im Fokus von $I = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ erreicht und belaufen sich für den Photonenfluss auf $5 \cdot 10^{13} \text{ Photonen/[Puls} \cdot \text{sr}]$ und die Spitzen-Brillanz auf $4 \cdot 10^{18} \text{ Photonen/[s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}]$.

Der Laboraufbau wurde für spektroskopische Untersuchungen der Nahkanten-Feinstruktur von Absorptionskanten (NEXAFS) eingesetzt. Hierbei wurde die Anwendbarkeit des Laboraufbaues für verschiedene Themenbereiche demonstriert. So wurden komplexe chemische Stoffe wie Dieselruß und Preußisch Blau untersucht, Langzeitmessungen zu chemischer Beständigkeit von PMMA durchgeführt und zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie mit $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ durchgeführt.

Bei der Untersuchung des Dieselrußes konnte gezeigt werden, dass Systeme mit vielen unterschiedlichen funktionellen Gruppen prinzipiell unterschieden werden können. Es wurde demonstriert, dass die Anteile funktioneller Gruppen in einem Rußpartikel von dessen Größe abhängen. Große Partikel enthalten mehr aromatische Anteile, während kleine Rußpartikel wenig bis keine Aromate beinhalten und dafür einen höheren Anteil aliphatischer Moleküle besitzen. Eine Verbesserung der Auswertung der Komposition z.B. von Rußpartikeln kann in Zukunft unter anderem durch die Applikation einer Auswertesoftware (z.B. „XANES Dactyloscope“, [181]) erreicht werden.

Die chemischen Veränderungen während der Härtung von PLD-erzeugten dünnen Polymerschichten wurden mit NEXAFS am Beispiel des PMMA untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass PLD-PMMA Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweist, welche in chemisch reinem PMMA nicht auftreten.

Eine thermisch-induzierte Härtung während der PLD führt zu einer Verringerung von Kohlenstoff-Doppelbindungen bei zeitgleicher Zunahme von PMMA-typischen Bindungen. Diese Veränderung der Bindungsverhältnisse wurde als „Repolymerisation“ mit einer Zunahme der Quervernetzung interpretiert, welche zu der beobachteten Härtung des PLD-PMMA führt [116]. Ferner konnte demonstriert werden, dass eine UV-Bestrahlung von PLD-erzeugten PMMA-Einzelschichten unterschiedliche chemische Veränderungen hervorruft, je nachdem, ob die Bestrahlung unter Atmosphäre oder im Vakuum durchgeführt wurde.

Die Durchführbarkeit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie, welche bislang ausschließlich an Synchrotron-Strahlquellen durchgeführt werden konnte, wurde durch Versuche an der XUV-Laborröntgenquelle mit dem Perovskit $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ demonstriert. Hierbei wurden die kleinen Veränderung der energetischen Lage der Mangan e_g -Orbitale beobachtet ($E = 530,4 \text{ eV}$, $-2,5 \%$ OD), die den Wechsel zwischen isolierender und leitender Phase des PCMO verursachen. Während dieses Versuches konnte die zeitliche Auflösung des Meßaufbaus mit $\tau \approx 230 \text{ ps}$ bestimmt werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen, in dem man die Quell-Schwankungen und -Intensitäten überwacht, wurden Versuche mit einer XUV-empfindlichen Photodiode durchgeführt. Die Versuche zeigten, dass nach durchgeführter Kreuzkalibrierung der XUV-Diode mit dem Spektrometer allein aus dem Diodensignal auf das Emissionsspektrum des Plasmas geschlossen werden kann. Ermittelt man ein Krypton-Spektrum und zeitgleich ein Diodensignal zur Berechnung eines synthetischen Spektrums, so sind sich diese zwei Spektren ähnlicher, als sukzessive aufgenommene reelle Kryptonspektren. Dies kann genutzt werden, um NEXAFS-Spektren zu berechnen, deren Reproduzierbarkeit zu verbessern und NEXAFS-Untersuchungen auf weitere Anwendungsbereiche auszuweiten.

Aufbauend auf speziell diese Ergebnisse sind zahlreiche Weiterentwicklungen des Aufbaus, Verbesserungen der Auswertung und Experimente möglich. Die dauerhafte Implementierung einer XUV-Diode zur ständigen Referenzierung der Quelle wird der Einfluss von Puls-zu-Puls-Schwankungen drastisch minimieren. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird sich hierdurch ebenso enorm verbessern, wie auch deren Aussagekraft, da Schwankungen der Quelle nicht mehr zu Veränderungen der Ergebnisse beitragen können.

Zudem wäre es nicht mehr zwingend notwendig ein Referenzspektrum mit dem Spektrometer zu ermitteln, was im Falle von Messungen mit einem Kryostaten (siehe Kapitel 5.3.1) oder bei Einzelpuls NEXAFS-Spektroskopie von großem Vorteil wäre. Ferner könnte die Quelle bei 5 Hz betrieben werden, sodass sich auch die Messzeiten deutlich verringern ließen. Eine zusätzliche Verbesserung dieses Verfahrens kann dadurch erreicht werden, dass das Diodensignal nicht mehr durch eine Mittelung über X Plasmapulse erfolgt, sondern jeder einzelne Puls separat ausgewertet wird.

Eine Erweiterung des Aufbaus um eine Durchflusszelle für Flüssigkeiten ist zusätzlich von großem Interesse, da durch solch ein System [182] die

Untersuchung von beliebigen Flüssigkeiten, in ihnen gelöster Stoffe und biologischer Proben stark vereinfacht würde. Bei einer Durchflusszelle handelt es sich um zwei Si_3N_4 -Fenster, die mit Teflon-Spacern auf einen konstanten Abstand gehalten werden. Durch den Spalt zwischen ihnen fließt, abgeschottet vom Vakuum, die Probenflüssigkeit und ermöglicht NEXAFS-Spektroskopie an den Absorptionskanten der in der Probe befindlichen Elemente.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Entwicklung und Applikation von XUV-Laborröntgenquellen für absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Nahkanten-Feinstruktur eine stete Weiterentwicklung durchläuft. Die Anwendbarkeit auf immer mehr Probensysteme und wissenschaftliche Fragen wird diese Entwicklung sicher noch weiter vorantreiben.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. STÖHR: *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 2. Auflage. Berlin: Springer, 2003.
- [2] D. ATTWOOD: *Soft X-Rays and extreme ultraviolet radiation - Principles and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [3] M. BECK: "Charakterisierung einer XUV-Laserplasmaquelle und ihre Anwendung in der NEXAFS-Spektroskopie an organischen Molekülen," Technischen Universität Berlin, 2002.
- [4] C. PETH: "XUV-Laserplasmaquellen für die Absorptions-Spektroskopie und zeitaufgelöste Röntgenbeugung," Georg-August-Universität Göttingen, 2008.
- [5] U. VOGT ; T. WILHEIN ; H. STIEL ; H. LEGALL: "High resolution x-ray absorption spectroscopy using a laser plasma radiation source." In: *Review of Scientific Instruments* 75, Nr. 11, 2004, S. 4606–4609.
- [6] C. BRESSLER ; C. MILNE ; V.-T. PHAM ; A. ELNAHHAS ; R. M. VAN DER VEEN ; W. GAWELDA ; S. JOHNSON ; P. BEAUD ; D. GROLIMUND ; M. KAISER ; C. N. BORCA ; G. INGOLD ; R. ABELA ; M. CHERGUI: "Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex." In: *Science* 323, Nr. 5913, Jan. 2009, S. 489–492.
- [7] M. CHERGUI: "Picosecond and femtosecond X-ray absorption spectroscopy of molecular systems." In: *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* 66, Nr. Pt 2, Mar. 2010, S. 229–39.
- [8] M. KHALIL ; M. A. MARCUS ; A. L. SMEIGH ; J. K. MCCUSKER ; H. H. W. CHONG ; R. W. SCHOENLEIN: "Picosecond X-ray absorption spectroscopy of a photoinduced iron(II) spin crossover reaction in solution." In: *The journal of physical chemistry. A* 110, Nr. 1, Jan. 2006, S. 38–44.
- [9] "AIXUV EUV-Technology." <http://www.aixuv.de>.
- [10] H. W. ALBERT THOMPSON, DAVID ATTWOOD, ERIC GULLIKSON, MALCOLM HOWELLS, KWANG-JE KIM, JANOS KIRZ, JEFFREY KORTRIGHT, INGOLF LINDAU, YANWEI LIU, PIERO PIANETTA, ARTHUR ROBINSON, JAMES SCOFIELD, JAMES UNDERWOOD, GWYN WILLIAMS: *X-Ray Data Booklet*, Dritte Edi. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2009.

- [11] P. GROßMANN: *Absorptionsspektroskopische Messungen mit piezogesteuerter XUV-Laserplasmaquelle*. Göttingen: , 2009.
- [12] “XCOM: Photon Cross Sections Database, The National Institute of Standards and Technology (NIST),” 2010.
<http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>. [Accessed: 21-Sep-2011].
- [13] “Center for X-Ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory (CXRO),” 2010. http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [14] E. GRIMSEHL: *Lehrbuch der Physik, Band 4 - Struktur der Materie*, 18. Auflag. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1990.
- [15] S. HÜFNER: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin: Springer Verlag, 2003.
- [16] W. KOSSEL: “Zum Bau der Röntgenspektren.” In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 1, Nr. 1, Feb. 1920, S. 119–134.
- [17] J. STÖHR: *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 2. Auflage. Berlin: Springer Verlag, 2003, S. 106–111.
- [18] J. STÖHR: “Characteristic Resonances in K-Shell Spectra,” in *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 2. Auflage., Berlin: Springer Verlag, 2003, S. 83.
- [19] J. STÖHR: *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 2. Auflage. Berlin: Springer Verlag, 2003, S. 93.
- [20] J. STÖHR: *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 2. Auflage. Berlin: Springer Verlag, 2003, S. 94.
- [21] H. OYANAGI ; R. SHIODA ; Y. KUWAHARA ; K. HAGA: “Surface-Sensitive XAFS in the Hard X-ray Region with Sub-Monolayer Sensitivity.” In: *Journal of Synchrotron Radiation* 2, Nr. Pt 2, Mar. 1995, S. 99–105.
- [22] J. ZHONG ; L. SONG ; J. MENG ; B. GAO ; W. CHU ; H. XU ; Y. LUO ; J. GUO ; A. MARCELLI ; S. XIE: “Bio–nano interaction of proteins adsorbed on single-walled carbon nanotubes.” In: *Carbon* 47, Nr. 4, Apr. 2009, S. 967–973.
- [23] F. HIMPSEL ; U. KARLSSON ; A. MCLEAN: “Fine structure of the Ca 2p x-ray-absorption edge for bulk compounds, surfaces, and interfaces.” In: *Physical Review B* 43, Nr. 9, 1991, S. 6899–6907.
- [24] G. LUO ; Z. MAI ; T. HASE ; B. FULTHORPE ; B. TANNER ; C. MARROWS ; B. HICKEY: “Variable wavelength grazing incidence x-ray reflectivity measurements of structural changes on annealing Cu/NiFe multilayers.” In: *Physical Review B* 64, Nr. 24, Nov. 2001, S. 1–7.

-
- [25] A. P. SMITH ; H. W. ADE: "Quantitative orientational analysis of a polymeric material (Kevlar® fibers) with x-ray microspectroscopy." In: *Applied Physics Letters* 69, Nr. 25, 1996, S. 3833–3835.
- [26] K. BIERBAUM ; M. KINZLER ; C. WOELL ; M. GRUNZE ; G. HAEHNER ; S. HEID ; F. EFFENBERGER: "A Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Film Properties of Self-Assembled Monolayers of Organosilanes on Oxidized Si(100)." In: *Langmuir* 11, Nr. 2, Feb. 1995, S. 512–518.
- [27] M. ZWALEN: "Orientation in Ultrathin Self-Assembled Organic Films for Functional Coatings: A NEXAFS study," Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2003.
- [28] G. MITREA ; J. THIEME ; P. GUTTMANN ; S. HEIM ; S. GLEBER: "X-ray spectromicroscopy with the scanning transmission X-ray microscope at BESSY II." In: *Journal of Synchrotron Radiation* 15, Nr. 1, 2007, S. 26–35.
- [29] H. W. ADE ; H. STOLL: "Near-edge X-ray absorption fine-structure microscopy of organic and magnetic materials." In: *Nature Materials* 8, Nr. 4, Apr. 2009, S. 281–290.
- [30] X. ZHANG ; H. W. ADE ; C. JACOBSEN ; J. KIRZ ; S. LINDAAS ; S. WILLIAMS ; S. WIRICK: "Micro-XANES: Chemical contrast in the scanning transmission X-ray microscope." In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 347, Nr. 1–Nr. 3, Aug. 1994, S. 431–435.
- [31] J. STÖHR: "Principles, Techniques and Instrumentation of NEXAFS," in *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 2. Auflage., Berlin: Springer Verlag, 2003, S. 114–160.
- [32] M. BECK ; U. VOGT ; I. WILL ; A. LIERO ; H. STIEL ; W. SANDNER ; T. WILHEIN: "A pulse-train laser driven XUV source for picosecond pump–probe experiments in the water window." In: *Optics Communications* 190, Nr. 1–Nr. 6, Apr. 2001, S. 317–326.
- [33] S. FOURMAUX ; L. LECHERBOURG ; M. HARMAND ; M. SERVOL ; J. C. KIEFFER: "High repetition rate laser produced soft x-ray source for ultrafast x-ray absorption near edge structure measurements." In: *Review of Scientific Instruments* 78, Nr. 11, Nov. 2007, S. 113104.
- [34] S. KAWATA ; T. MARUYAMA ; H. WATANABE ; I. TAKAHASHI: "Inverse-bremsstrahlung electron acceleration." In: *Physical Review Letters* 66, Nr. 16, 1991, S. 2072–2075.
- [35] H. R. GRIEM: *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

- [36] H. J. KUNZE: "Proceedings of the 33rd Scottish Universities Summer School in Physics." In: *Astrophysical & Laboratory Spectroscopy* 1987, S. 187.
- [37] R. POPRAWA: *Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur*, Auflage 1. Berlin: Springer, 2004.
- [38] J. COOPER: "Plasma spectroscopy." In: *Plasma Physics* 35., 1966, S. 34–130.
- [39] A. EINSTEIN: "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt." In: *Annalen der Physik* 1905, S. 132–148.
- [40] M. GÖPPERT-MAYER: "Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen." In: *Annalen der Physik* 401, Nr. 3, 1931, S. 273–294.
- [41] V. HUGHES ; L. GRABNER: "The Radiofrequency Spectrum of Rb⁸⁵F and Rb⁸⁷F by the Electric Resonance Method." In: *Physical Review* 79, Nr. 2, 1950, S. 314–322.
- [42] G. S. VORONOV ; N. B. DELONE: "Ionization of the xenon atom by the electric field of ruby laser emission." In: *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 1., 1965, S. 66–68.
- [43] J. HALL ; E. ROBINSON ; L. BRANSCOMB: "Laser Double-Quantum Photodetachment of I." In: *Physical Review Letters* 14, Nr. 25, 1965, S. 1013–1016.
- [44] M. PROTOPAPAS ; C. KEITEL: "Atomic physics with super-high intensity lasers." In: *Reports on Progress in Physics* 60., 1997, S. 389–486.
- [45] F. FABRE ; G. PETITE ; P. AGOSTINI ; M. CLEMENT: "Multiphoton above-threshold ionisation of xenon at 0.53 and 1.06µm." In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 15, Nr. 9, May 1982, S. 1353–1369.
- [46] I. V. HERTEL ; C. SCHULZ: *Atome im starken Laserfeld*. Berlin: Springer, 2010.
- [47] L. KELDysh: "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave." In: *Soviet Physics JETP* 20, Nr. 5, 1965, S. 1307–1314.
- [48] S. J. HANEY ; K. W. BERGER ; G. D. KUBIAK ; P. D. ROCKETT ; J. R. HUNTER: "Prototype high-speed tape target transport for a laser plasma soft-x-ray projection lithography source." In: *Applied Optics* 32, Nr. 34, Dec. 1993, S. 6934–6937.

-
- [49] H. NAKANO ; T. NISHIKAWA ; N. UESUGI: “Soft x-ray pulse generation from femtosecond laser-produced plasma with reduced debris using a metal-doped glass target.” In: *Applied Physics Letters* 70, Nr. 1, 1997, S. 16–18.
- [50] H. WITTE ; M. SILIES ; T. HAARLAMMERT ; J. HÜVE ; J. KUTZNER ; H. ZACHARIAS: “Multi-kilohertz, ultrafast hard X-ray K-alpha source.” In: *Applied Physics B* 90, Nr. 1, 2008, S. 11–14.
- [51] F. BARKUSKY ; A. BAYER ; C. PETH ; K. MANN: “Direct photoetching of polymers using radiation of high energy density from a table-top extreme ultraviolet plasma source.” In: *Journal of Applied Physics* 105, Nr. 1, 2009, S. 014906.
- [52] K. GARLOFF ; M. VAN DEN DONKER ; J. VAN DER MULLEN ; F. VAN GOOR ; R. BRUMMANS ; J. JONKERS: “Simple model for laser-produced, mass-limited water-droplet plasmas.” In: *Physical Review E* 66, Nr. 3, Sep. 2002, S. 1–13.
- [53] S. FUJIOKA ; H. NISHIMURA ; K. NISHIHARA ; M. MURAKAMI ; Y.-G. KANG ; Q. GU ; K. NAGAI ; T. NORIMATSU ; N. MIYANAGA ; Y. IZAWA ; K. MIMA ; Y. SHIMADA ; A. SUNAHARA ; H. FURUKAWA: “Properties of ion debris emitted from laser-produced mass-limited tin plasmas for extreme ultraviolet light source applications.” In: *Applied Physics Letters* 87, Nr. 24, 2005, S. 241503.
- [54] R. LEBERT ; G. SCHRIEVER ; T. WILHEIN ; B. NIEMANN: “Soft x-ray emission of laser-produced plasmas using a low-debris cryogenic nitrogen target.” In: *Journal of Applied Physics* 84, Nr. 6, 1998, S. 3419–3421.
- [55] M. GRAMS ; B. STASICKI ; J. P. TOENNIES: “Production and characterization of micron-sized filaments of solid argon.” In: *Review of Scientific Instruments* 76, Nr. 12, 2005, S. 123904.
- [56] Y. UENO ; T. ARIGA ; G. SOUMAGNE ; T. HIGASHIGUCHI ; S. KUBODERA ; I. POGORELSKY ; I. PAVLISHIN ; D. STOLYAROV ; M. BABZIEN ; K. KUSCHE ; V. YAKIMENKO: “Efficient extreme ultraviolet plasma source generated by a CO₂ laser and a liquid xenon microjet target.” In: *Applied Physics Letters* 90, Nr. 19, 2007, S. 191503.
- [57] C. PETH ; A. KALININ ; F. BARKUSKY ; K. MANN ; J. P. TOENNIES ; L. Y. RUSIN: “XUV laser-plasma source based on solid Ar filament.” In: *Review of Scientific Instruments* 78, Nr. 10, Oct. 2007, S. 103509.
- [58] P. A. C. JANSSON ; B. A. M. HANSSON ; O. HEMBERG ; M. OTENDAL ; A. HOLMBERG ; J. DE GROOT ; H. M. HERTZ: “Liquid-tin-jet laser-plasma extreme ultraviolet generation.” In: *Applied Physics Letters* 84, Nr. 13, 2004, S. 2256–2258.

- [59] Y. JIANG ; T. LEE ; C. G. ROSE-PETRUCK: “Generation of ultrashort hard-x-ray pulses with tabletop laser systems at a 2-kHz repetition rate.” In: *Journal of the Optical Society of America B* 20, Nr. 1, 2003, S. 229–237.
- [60] C. REICH ; C. M. LAPERLE ; X. LI ; B. AHR ; F. BENESCH ; C. G. ROSE-PETRUCK: “Ultrafast x-ray pulses emitted from a liquid mercury laser target.” In: *Optics Letters* 32, Nr. 4, Feb. 2007, S. 427–429.
- [61] S. DÜSTERER ; H. SCHWOERER ; W. ZIEGLER ; C. ZIENER ; R. SAUERBREY: “Optimization of EUV radiation yield from laser-produced plasma.” In: *Applied Physics B* 73, Nr. 7, Nov. 2001, S. 693–698.
- [62] N. ZHAVORONKOV ; Y. GRITSAI ; M. BARGHEER ; M. WOERNER ; T. ELSAESSER: “Generation of ultrashort K[sub α] radiation from quasipoint interaction area of femtosecond pulses with thin foils.” In: *Applied Physics Letters* 86, Nr. 24, 2005, S. 244107.
- [63] H. FIEDOROWICZ: “Investigation of soft X-ray emission from a gas puff target irradiated with a Nd:YAG laser.” In: *Optics Communications* 163, Nr. 1–Nr. 3, May 1999, S. 103–114.
- [64] S. KRANZUSCH ; C. PETH ; K. MANN: “Spatial characterization of extreme ultraviolet plasmas generated by laser excitation of xenon gas targets.” In: *Review of Scientific Instruments* 74, Nr. 2, 2003, S. 969–974.
- [65] F. BARKUSKY ; C. PETH ; K. MANN ; T. FEIGL ; N. KAISER: “Formation and direct writing of color centers in LiF using a laser-induced extreme ultraviolet plasma in combination with a Schwarzschild objective.” In: *Review of Scientific Instruments* 76, Nr. 10, 2005, S. 105102.
- [66] A. K. REBROV: “Free jets in vacuum technologies.” In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 19, Nr. 4, 2001, S. 1679.
- [67] C. PETH ; S. KRANZUSCH ; K. MANN ; W. VIOL: “Characterization of gas targets for laser produced extreme ultraviolet plasmas with a Hartmann-Shack sensor.” In: *Review of Scientific Instruments* 75, Nr. 10, 2004, S. 3288–3293.
- [68] P. W. WACHULAK ; A. BARTNIK ; H. FIEDOROWICZ ; T. FEIGL ; R. JAROCKI ; J. KOSTECKI ; R. RAKOWSKI ; P. RUDAWSKI ; M. SAWICKA ; M. SZCZUREK ; A. SZCZUREK ; Z. ZAWADZKI: “A compact, quasi-monochromatic laser-plasma EUV source based on a double-stream gas-puff target at 13.8 nm wavelength.” In: *Applied Physics B* 100, Nr. 3, May 2010, S. 461–469.
- [69] R. RAKOWSKI ; A. BARTNIK ; H. FIEDOROWICZ ; F. GAUFRIDY DE DORTAN ; R. JAROCKI ; J. KOSTECKI ; J. MIKOŁAJCZYK ; L. RYĆ ; M. SZCZUREK ; P. WACHULAK: “Characterization and optimization of the laser-produced

plasma EUV source at 13.5 nm based on a double-stream Xe/He gas puff target.” In: *Applied Physics B* 101, Nr. 4, Nov. 2010, S. 773–789.

- [70] J. MIKOLAJCZYK ; R. RAKOWSKI: “Application of Laser Plasma Source with a Gas-puff Target in Calibration of Extreme Ultraviolet Detectors.” In: *PIERS Online* 5, Nr. 2, 2009, S. 157–160.
- [71] D. PROCH ; T. TRICKL: “A high-intensity multi-purpose piezoelectric pulsed molecular beam source.” In: *Review of Scientific Instruments* 60, Nr. 4, 1989, S. 713–716.
- [72] LINOS: “Fokussierung und Aufweitung von Laserstrahlung.”
http://www.linos.com/pages/mediabase/original/fokussierung-aufweitung-von-laserstrahlung_2186.pdf.
- [73] WIKIPEDIA: “DrBob at en.wikipedia,” 2012.
<http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Laguerre-gaussian.png&filetimestamp=20080507160834>.
- [74] F. R. S. LORD RAYLEIGH: “Investigations in optics, with special reference to the spectroscope.” In: *Philosophical Magazine Series* 58, Nr. 49, Oct. 1879, S. 261–274.
- [75] B. SCHÄFER ; M. LÜBBECKE: “Laser-Laboratorium Göttingen e.V.”
<http://www.llg-ev.de/abteilungen/optik-kurze-wellenlaengen/produkte-und-dienstleistungen.html>.
- [76] T. KITA ; T. HARADA ; N. NAKANO: “Mechanically ruled aberration-corrected concave gratings for a flat-field grazing-incidence spectrograph.” In: *Applied Optics* 15, Nr. 1, Jan. 1983, S. 25–28.
- [77] “Atomic Spectra Database, The National Institute of Standards and Technology (NIST),” *Version 4*, 2010. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- [78] B. L. HENKE ; E. M. GULLIKSON ; J. C. DAVIS: “X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$.” In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54, Nr. 2, Nov. 1993, S. 181–342.
- [79] M. MARTINS ; M. WELLHOFER ; J. T. HOEFT ; W. WURTH ; J. FELDHAUS ; R. FOLLATH: “Monochromator beamline for FLASH.” In: *Review of Scientific Instruments* 77, Nr. 11, 2006, S. 115108.
- [80] P. HEIMANN ; O. KRUPIN ; W. F. SCHLOTTER ; J. TURNER ; J. KRZYWINSKI ; F. SORGENFREI ; M. MESSERSCHMIDT ; D. P. BERNSTEIN ; J. CHALUPSKÝ ; V. HÁJKOVÁ ; S. HAU-RIEGE ; M. HOLMES ; L. JUHA ; N. KELEZ ; J. LUNING ; D. NORDLUND ; M. FERNANDEZ PEREA ; A. SCHERZ ; R. SOUFLI ; W. WURTH ; M. ROWEN: “Linac Coherent Light Source soft x-ray materials science

- p>instrument optical design and monochromator commissioning.” In:
- Review of Scientific Instruments*
- 82, Nr. 9, Oct. 2011, S. 093104.
- [81] Y. TAMENORI ; H. OHASHI ; E. ISHIGURO ; T. ISHIKAWA: “Performance of a grating monochromator at BL27SU beamline of SPring-8 in the higher energy region.” In: *Review of Scientific Instruments* 73, Nr. 3, 2002, S. 1588–1590.
 - [82] F. SENF ; F. EGGENSTEIN ; U. FLECHSIG ; R. FOLLATH ; S. HARTLAUB ; H. LAMMERT ; T. NOLL ; J. S. SCHMIDT ; G. REICHARDT ; O. SCHWARZKOPF ; M. WEISS ; T. ZESCHKE ; W. GUDAT: “Performance of the first undulator beamline U49-1-SGM at BESSY II.” In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 468,, 2001, S. 474–478.
 - [83] O. H. SEECK ; C. DEITER ; K. PFLAUM ; F. BERTAM ; A. BEERLINK ; H. FRANZ ; J. HORBACH ; H. SCHULTE-SCHREPPING ; B. M. MURPHY ; M. GREVE ; O. MAGNUSSEN: “The high-resolution diffraction beamline P08 at PETRA III.” In: *Journal of Synchrotron Radiation* 19, Nr. Pt 1, Jan. 2012, S. 30–38.
 - [84] R. SPITZER ; R. KAUFFMAN: “Soft X-ray production from laser produced plasmas for lithography applications.” In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 11, Nr. 6, 1993, S. 2986–2989.
 - [85] B. KIM ; B. AHN ; D. LEE ; J. KIM ; D. KIM: “Optimization of laser parameters for the maximum efficiency in the generation of water-window radiation using a liquid nitrogen jet.” In: *Applied Physics Letters* 88, Nr. 14, 2006, S. 141501.
 - [86] U. VOGT ; H. STIEL ; I. WILL ; P. V. NICKLES ; W. SANDNER ; M. WIELAND ; T. WILHEIN: “Influence of laser intensity and pulse duration on the extreme ultraviolet yield from a water jet target laser plasma.” In: *Applied Physics Letters* 79, Nr. 15, 2001, S. 2336–2338.
 - [87] Y. RALCHENKO ; A. E. KRAMIDA ; J. READER ; N. A. TEAM: “National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.,” *NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0)*. <http://physics.nist.gov/asd>. [Accessed: 03-Apr-2012].
 - [88] P. A. C. TAKMAN ; H. STOLLBERG ; G. A. JOHANSSON ; A. HOLMBERG ; M. LINDBLOM ; H. M. HERTZ: “High-resolution compact X-ray microscopy.” In: *Journal of microscopy* 226, Nr. Pt 2, May 2007, S. 175–81.
 - [89] D. VERNER ; E. VERNER: “Atomic data for permitted resonance lines of atoms and ions from H to Si, and S, Ar, Ca and Fe.” In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 64, Nr. 0018, 1996, S. 1–180.

-
- [90] L. I. PODOBEDOVA: "Atomic Spectral Tables for the Chandra X-ray Observatory. Part IV. Ne V–Ne VIII." In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 33, Nr. 2, 2004, S. 525–540.
 - [91] E. B. SALOMAN: "Energy Levels and Observed Spectral Lines of Ionized Argon, Ar II through Ar XVIII." In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 39, Nr. 3, 2010, S. 033101.
 - [92] E. B. SALOMAN: "Energy Levels and Observed Spectral Lines of Krypton, Kr I through Kr XXXVI." In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 36, Nr. 1, 2007, S. 215–386.
 - [93] T. SHIRAI ; K. OKAZAKI: "Spectral Data for Highly Ionized Krypton, Kr V through Kr XXXVI." In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 24, Nr. 4, 1995, S. 1577–1608.
 - [94] C. PETH ; F. BARKUSKY ; K. MANN: "Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source." In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, Nr. 10, May 2008, S. 105202.
 - [95] J. WYART ; C. BAUCHE-ARNOULT ; E. LUC-KOENIG ; OTHERS: "Identification of highly-ionized xenon spectra (Xe XXVI through XXXI) excited in the plasma of the TFR tokamak." In: *Physica Scripta* 32,, 1985, S. 103.
 - [96] R. DORON ; E. BEHAR ; P. MANDELBAUM ; J. L. SCHWOB ; H. FIEDOROWICZ ; A. BARTNIK ; R. JAROCKI ; M. SZCZUREK ; T. WILHEIN: "Spectroscopic signature of strong dielectronic recombination in highly ionized xenon produced by irradiating a gas puff with laser." In: *Physical Review A* 59, Nr. 1, 1999, S. 188–194.
 - [97] C. CHENAIS-POPOVICS ; V. MALKA ; J.-C. GAUTHIER ; S. GARY ; O. PEYRUSSE ; M. RABEC-LE GLOAHEC ; I. MATSUSHIMA ; C. BAUCHE-ARNOULT ; A. BACHELIER ; J. BAUCHE: "X-ray emission of a xenon gas jet plasma diagnosed with Thomson scattering." In: *Physical Review E* 65, Nr. 4, Apr. 2002, S. 1–5.
 - [98] PRISMSPECT: "Prism Computational Sciences, Inc." <http://www.prism-cs.com/Software/PrismSpect/PrismSPECT.htm>.
 - [99] J. ALS-NIELSEN ; D. MCMORROW: *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
 - [100] J. SCHNEIDER: "Properties and scientific perspectives of a single pass x-ray free-electron laser." In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 398, Nr. 1, 1997, S. 41–53.
 - [101] M. BENK ; K. BERGMANN ; D. SCHÄFER ; T. WILHEIN: "Compact soft x-ray microscope using a gas-discharge light source." In: *Optics Letters* 33, Nr. 20, Oct. 2008, S. 2359–2361.

- [102] M. BERTILSON ; O. VON HOFSTEN ; U. VOGT ; A. HOLMBERG ; A. E. CHRISTAKOU ; H. M. HERTZ: “Laboratory soft-x-ray microscope for cryotomography of biological specimens.” In: *Optics letters* 36, Nr. 14, Jul. 2011, S. 2728–30.
- [103] C. RAJYAGURU ; T. HIGASHIGUCHI ; M. KOGA ; W. SASAKI ; S. KUBODERA: “Systematic optimization of the extreme ultraviolet yield from a quasi-mass-limited water-jet target.” In: *Applied Physics B* 79, Nr. 6, Sep. 2004, S. 669–672.
- [104] T. TUOHIMAA ; J. EWALD ; M. SCHLIE ; J. M. FERNÁNDEZ-VAREA ; H. M. HERTZ ; U. VOGT: “A microfocus x-ray source based on a nonmetal liquid-jet anode.” In: *Applied Physics Letters* 92, Nr. 23, 2008, S. 233509.
- [105] P. SKOGLUND ; U. LUNDSTROM ; U. VOGT ; H. M. HERTZ: “High-brightness water-window electron-impact liquid-jet microfocus source.” In: *Applied Physics Letters* 96, Nr. 8, 2010, S. 084103.
- [106] E. HECHT: *Optik*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2001.
- [107] X.-F. NAVICK ; M. CARTY ; M. CHAPPELLIER ; G. CHARDIN ; C. GOLDBACH ; R. GRANELLI ; S. HERVÉ ; M. KAROLAK ; G. NOLLEZ ; F. NIZERY ; C. RICCIO ; P. STARZYNSKI ; V. VILLAR: “Fabrication of ultra-low radioactivity detector holders for Edelweiss-II.” In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 520, Nr. 1–Nr. 3, Mar. 2004, S. 189–192.
- [108] J. LAWRENCE ; A. . PATEL ; J. . BRISSON: “The thermal conductivity of Kapton HN between 0.5 and 5 K.” In: *Cryogenics* 40, Nr. 3, Mar. 2000, S. 203–207.
- [109] WIKIPEDIA: “Kapton.” <http://en.wikipedia.org/wiki/Kapton>. [Accessed: 26-Feb-2012].
- [110] NASA: “The James Webb Space Telescope.” <http://ngst.gsfc.nasa.gov/coating.html>. [Accessed: 26-Feb-2012].
- [111] J. JORDAN-SWEET ; C. KOVAC ; M. GOLDBERG: “Polymer/metal interfaces studied by carbon near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy.” In: *The Journal of Chemical Physics* 89, Nr. 4, 1988, S. 2482–2489.
- [112] H. KONDOH ; K. AMEMIYA ; I. NAKAI ; M. NAGASAKA ; A. NAMBU ; T. SHIMADA ; T. YOKOYAMA ; T. OHTA: “Energy-dispersed near-edge x-ray absorption fine structure: a new technique to study dynamic surface processes.” In: *Physica Scripta* 2005, Nr. T115, 2005, S. 88–92.
- [113] P. GHIGNA ; S. PIN ; G. SPINOLO ; M. A. NEWTON ; M. ZEMA ; S. C. TARANTINO ; G. CAPITANI ; F. TATTI: “Micro-XANES mapping of buried interfaces:

pushing microbeam techniques to the nanoscale.” In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 12, Nr. 21, Jun. 2010, S. 5547–5550.

- [114] X. ZHANG ; C. JACOBSEN ; S. LINDAAS ; S. WILLIAMS: “Exposure strategies for polymethyl methacrylate from in situ x-ray absorption near edge structure spectroscopy.” In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 13, Nr. 4, 1995, S. 1477–1483.
- [115] Y. OCHIAI ; M. BABA ; H. WATANABE: “Ten-nanometer resolution nanolithography using newly developed 50-kv electron beam direct writing system.” In: *Japanese Journal of Applied Physics* 30, Nr. 11B, 1991, S. 3266–3271.
- [116] B. FUCHS ; F. SCHLENKRICH ; S. SEYFFARTH ; A. MESCHÉDE ; R. ROTZOLL ; P. VANA ; P. GROßMANN ; K. MANN ; H. U. KREBS: “Hardening of smooth pulsed laser deposited PMMA films by heating.” In: *Applied Physics A* 98, Nr. 4, Dec. 2009, S. 711–715.
- [117] S. WADA ; R. SUMII ; K. ISARI ; S. WAKI ; E. SAKO: “Active control of chemical bond scission by site-specific core excitation.” In: *Surface Science* 528, Nr. 1–Nr. 3, Mar. 2003, S. 242–248.
- [118] M. C. K. TINONE ; K. TANAKA ; J. MARUYAMA ; N. UENO ; M. IMAMURA ; N. MATSUBAYASHI: “Inner-shell excitation and site specific fragmentation of poly (methylmethacrylate) thin film.” In: *The Journal of Chemical Physics* 100, Nr. April, 1994, S. 5988–5995.
- [119] R. B. FOX ; L. G. ISAACS ; S. STOKES: “Photolytic degradation of poly (methyl methacrylate).” In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1, Nr. 3, 1963, S. 1079–1086.
- [120] T. ÇAYKARA: “UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers.” In: *Polymer Degradation and Stability* 65, Nr. 2, Aug. 1999, S. 225–229.
- [121] N. OLEA ; R. PULGAR ; P. PÉREZ ; F. OLEA-SERRANO ; A. RIVAS ; A. NOVILLO-FERTRELL ; V. PEDRAZA ; A. M. SOTO ; C. SONNENSCHN: “Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry.” In: *Environmental Health Perspectives* 104, Nr. 3, 1996, S. 298–305.
- [122] W. V. WELSHONS ; K. A. THAYER ; B. M. JUDY ; J. A. TAYLOR ; E. M. CURRAN ; F. S. VOM SAAL: “Large Effects from Small Exposures. I. Mechanisms for Endocrine-Disrupting Chemicals with Estrogenic Activity.” In: *Environmental Health Perspectives* 111, Nr. 8, Feb. 2003, S. 994–1006.
- [123] A. LIPPITZ ; I. KOPRINAROV ; J. FRIEDRICH: “Surface analysis of metallized poly (bisphenol A carbonate) films by X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS).” In: *Polymer* 37, Nr. 14, 1996, S. 3157–3160.

- [124] S. G. URQUHART ; H. W. ADE: "Trends in the carbonyl core (C 1S, O 1S) \rightarrow π^* C=O transition in the near-edge X-ray absorption fine structure spectra of organic molecules." In: *The Journal of Physical Chemistry B* 2002, S. 8531–8538.
- [125] R. D. DEEGAN ; O. BAKAJIN ; T. F. DUPONT: "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops." In: *Nature* 389, 1997, S. 827–829.
- [126] P. J. YUNKER ; T. STILL ; M. A. LOHR ; A. G. YODH: "Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions." In: *Nature* 476, Nr. 7360, Aug. 2011, S. 308–311.
- [127] R. D. DEEGAN: "Pattern formation in drying drops." In: *Physical Review E* 61, Nr. 1, Jan. 2000, S. 475–485.
- [128] J. PARK ; J. MOON: "Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing." In: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 22, Nr. 8, Apr. 2006, S. 3506–3513.
- [129] J. W. GIBBS: "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances." In: *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* 3, S. 108–248, 343–524.
- [130] M. SCHUMACHER ; I. CHRISTL ; A. C. SCHEINOST ; C. JACOBSEN ; R. KRETZSCHMAR: "Chemical heterogeneity of organic soil colloids investigated by scanning transmission X-ray microscopy and C-1s NEXAFS microspectroscopy." In: *Environmental Science & Technology* 39, Nr. 23, Dec. 2005, S. 9094–9100.
- [131] D. SOLOMON ; J. LEHMANN ; J. KINYANGI ; B. LIANG ; T. SCHNÄFER: "Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils." In: *Soil Science Society of America Journal* 69, Nr. 1, 2005, S. 107–119.
- [132] J. SEDLMAIR ; S. GLEBER ; C. PETH ; K. MANN ; J. NIEMEYER ; J. THIEME: "Characterization of refractory organic substances by NEXAFS using a compact X-ray source." In: *Journal of Soils and Sediments* 12, Nr. 1, Jun. 2011, S. 24–34.
- [133] G. D. CODY ; R. E. BOTTO ; H. W. ADE ; S. BEHAL ; M. DISKO ; S. WIRICK: "Inner-shell spectroscopy and imaging of a subbituminous coal: In-situ analysis of organic and inorganic microstructure using C (1s)-, Ca (2p)-, and Cl (2s)-NEXAFS." In: *Energy & Fuels* 9, Nr. 3, 1995, S. 525–533.
- [134] G. D. CODY ; H. W. ADE ; S. WIRICK ; G. MITCHELL ; A. DAVIS: "Determination of chemical-structural changes in vitrinite accompanying luminescence alteration using C-NEXAFS analysis." In: *Organic Geochemistry* 28, Nr. 7–Nr. 8, 1998, S. 441–455.

-
- [135] G. P. HUFFMAN ; S. MITRA ; F. E. HUGGINS ; N. SHAH ; S. VAIDYA ; F. LU: "Quantitative analysis of all major forms of sulfur in coal by X-ray absorption fine structure spectroscopy." In: *Energy & Fuels* 5, Nr. 4, 1991, S. 574–581.
- [136] M. KEILUWEIT ; P. S. NICO ; M. G. JOHNSON ; M. KLEBER: "Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)." In: *Environmental Science & Technology* 44, Nr. 4, Feb. 2010, S. 1247–1253.
- [137] M. M. MARICQ: "Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review." In: *Journal of Aerosol Science* 38, Nr. 11, Nov. 2007, S. 1079–1118.
- [138] A. BRAUN: "Carbon speciation in airborne particulate matter with C (1s) NEXAFS spectroscopy." In: *Journal of environmental monitoring: JEM* 7, Nr. 11, Nov. 2005, S. 1059–1065.
- [139] J. FRANCIS ; A. P. HITCHCOCK: "Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: distinguishing quinoid and benzenoid structures." In: *The Journal of Physical Chemistry* 96, Nr. 16, 1992, S. 6598–6610.
- [140] A. P. HITCHCOCK: "Carbon K-shell excitation of gaseous and condensed cyclic hydrocarbons: C₃H₆, C₄H₈, C₅H₈, C₅H₁₀, C₆H₁₀, C₆H₁₂." In: *The Journal of Chemical Physics* 85, Nr. 9, Nov. 1986, S. 4849–4862.
- [141] A. P. HITCHCOCK ; P. FISCHER ; A. GEDANKEN: "Antibonding sigma* valence MOs in the inner-shell and outer-shell spectra of the fluorobenzenes." In: *Journal of Physical Chemistry* 111, Nr. 2, 1987, S. 531–540.
- [142] A. P. HITCHCOCK ; I. ISHII: "Carbon K-shell excitation spectra of linear and branched alkanes." In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 42,, 1987, S. 11–26.
- [143] A. P. HITCHCOCK ; S. URQUHART: "Inner-shell spectroscopy of benzaldehyde, terephthalaldehyde, ethylbenzoate, terephthaloyl chloride and phosgene: models for core excitation of poly (ethylene)." In: *The Journal of Physical Chemistry* 96,, 1992, S. 8736–8750.
- [144] M. ROBIN ; I. ISHII ; R. MCLAREN: "Fluorination effects on the inner-shell spectra of unsaturated molecules." In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 47,, 1988, S. 53–92.
- [145] T. SHAM ; B. YANG ; J. KIRZ ; J. TSE: "K-edge near-edge x-ray-absorption fine structure of oxygen- and carbon-containing molecules in the gas phase." In: *Physical Review A* 40, Nr. 2, Jul. 1989, S. 652–669.

- [146] I. ISHII ; A. P. HITCHCOCK: "A quantitative experimental study of the core excited electronic states of formamide, formic acid, and formyl fluoride." In: *The Journal of Chemical Physics* 87, Nr. 2, 1987, S. 830–839.
- [147] I. ISHII ; A. P. HITCHCOCK: "The oscillator strengths for C1s and O1s excitation of some saturated and unsaturated organic alcohols, acids and esters." In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 46, Nr. 1, 1988, S. 55–84.
- [148] I. BALDEA ; B. SCHIMMELPFENNIG ; M. PLASCHKE ; J. ROTHE ; J. SCHIRMER ; A. TROFIMOV ; T. FANGHANEL: "C 1s near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) of substituted benzoic acids—A theoretical and experimental study." In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 154, Nr. 3, Feb. 2007, S. 109–118.
- [149] A. BRAUN ; B. S. MUN ; F. E. HUGGINS ; G. P. HUFFMAN: "Carbon speciation of diesel exhaust and urban particulate matter NIST standard reference materials with C(1s) NEXAFS spectroscopy." In: *Environmental Science & Technology* 41, Nr. 1, Jan. 2007, S. 173–178.
- [150] A. BRAUN ; F. E. HUGGINS ; A. KUBÁTOVÁ ; S. WIRICK ; M. M. MARICQ ; B. S. MUN ; J. D. McDONALD ; K. KELLY ; N. SHAH ; G. P. HUFFMAN: "Toward distinguishing woodsmoke and diesel exhaust in ambient particulate matter." In: *Environmental Science & Technology* 42, Nr. 2, Jan. 2008, S. 374–380.
- [151] A. BRAUN ; F. E. HUGGINS ; N. SHAH ; Y. CHEN ; S. WIRICK ; S. MUN ; C. JACOBSEN ; G. P. HUFFMAN: "Advantages of soft X-ray absorption over TEM-EELS for solid carbon studies - a comparative study on diesel soot with EELS and NEXAFS." In: *Carbon* 43, Nr. 1, 2005, S. 117–124.
- [152] A. BRAUN ; F. E. HUGGINS ; K. KELLY ; B. MUN ; S. EHRLICH ; G. P. HUFFMAN: "Impact of ferrocene on the structure of diesel exhaust soot as probed with wide-angle X-ray scattering and C(1s) NEXAFS spectroscopy." In: *Carbon* 44, Nr. 14, Nov. 2006, S. 2904–2911.
- [153] S. DI STASIO ; A. BRAUN: "Comparative NEXAFS Study on Soot Obtained from an Ethylene/Air Flame, a Diesel Engine, and Graphite." In: *Energy & Fuels* 20, Nr. 1, Jan. 2006, S. 187–194.
- [154] M. E. SCHUSTER ; M. HÄVECKER ; R. ARRIGO ; R. BLUME ; M. KNAUER ; N. P. IVLEVA ; D. S. SU ; R. NIESSNER ; R. SCHLÖGL: "Surface sensitive study to determine the reactivity of soot with the focus on the European emission standards IV and VI." In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115, Nr. 12, Mar. 2011, S. 2568–2580.
- [155] M. DRESCHER ; M. HENTSCHEL ; R. KIENBERGER ; M. UIBERACKER ; V. YAKOVLEV ; A. SCRINZI ; T. WESTERWALBESLOH ; U. KLEINEBERG ; U.

-
- HEINZMANN ; F. KRAUSZ: "Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy." In: *Nature* 419, Nr. 6909, Oct. 2002, S. 803–807.
- [156] M. FAUBEL ; K. SIEFERMANN ; Y. LIU ; B. ABEL: "Ultrafast Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy at Liquid Water Microjets." In: *Accounts of Chemical Research* 45, Nr. 1, 2011, S. 120–130.
- [157] A. STOLOW ; A. E. BRAGG ; D. M. NEUMARK: "Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy." In: *Chemical Physics* 104, Nr. 4, Apr. 2004, S. 1719–1757.
- [158] G. GAVRILA ; K. GODEHUSEN ; C. WENIGER ; E. T. J. NIBBERING ; T. ELSAESSER ; W. EBERHARDT ; P. WERNET: "Time-resolved X-ray absorption spectroscopy of infrared-laser-induced temperature jumps in liquid water." In: *Applied Physics A* 96, Nr. 1, May 2009, S. 11–18.
- [159] K. TIEDTKE ; A. AZIMA ; N. VON BARGEN ; L. BITTNER ; S. BONFIGT ; S. DÜSTERER ; B. FAATZ ; U. FRÜHLING ; M. GENSCH ; C. GERTH ; N. GUERASSIMOVA ; U. HAHN ; T. HANS ; M. HESSE ; K. HONKAVAARA ; U. JASTROW ; P. JURANIC ; S. KAPITZKI ; B. KEITEL ; T. KRACHT ; M. KUHLMANN ; W. B. LI ; M. MARTINS ; T. NÚÑEZ ; E. PLÖNJES ; H. REDLIN ; E. L. SALDIN ; E. A. SCHNEIDMILLER ; J. R. SCHNEIDER ; S. SCHREIBER ; N. STOJANOVIC ; F. TAVELLA ; S. TOLEIKIS ; R. TREUSCH ; H. WEIGELT ; M. WELLHÖFER ; H. WABNITZ ; M. V. YURKOV ; J. FELDHAUS: "The soft x-ray free-electron laser FLASH at DESY: beamlines, diagnostics and end-stations." In: *New Journal of Physics* 11, Nr. 2, Feb. 2009, S. 023029.
- [160] P. WERNET ; J. GAUDIN ; K. GODEHUSEN ; O. SCHWARZKOPF ; W. EBERHARDT: "Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy with a vacuum-ultraviolet photon source based on laser high-order harmonic generation." In: *Review of Scientific Instruments* 82, Nr. 6, Jun. 2011, S. 063114.
- [161] T. PFEIFER ; C. SPIELMANN ; G. GERBER: "Femtosecond x-ray science." In: *Reports on Progress in Physics* 69, Nr. 2, Feb. 2006, S. 443–505.
- [162] L. X. CHEN: "Probing transient molecular structures in photochemical processes using laser-initiated time-resolved X-ray absorption spectroscopy." In: *Annual Review of Physical Chemistry* 56,, Jan. 2005, S. 221–254.
- [163] P. GROSSMANN ; I. RAJKOVIC ; R. MORÉ ; J. NORPOTH ; S. TECHERT ; C. JOOSS ; K. MANN: "Time-resolved near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy on photo-induced phase transitions using a tabletop soft-x-ray spectrometer." In: *The Review of scientific instruments* 83, Nr. 5, May 2012, S. 053110.
- [164] Y. TOMIOKA ; A. ASAMITSU ; H. KUWAHARA ; Y. MORITOMO ; Y. TOKURA: "Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with

- controlled charge-ordering instability.” In: *Physical Review B* 53, Nr. 4, 1996, S. 1689–1692.
- [165] A. RAMIREZ: “Colossal magnetoresistance.” In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9,, 1997, S. 8171–8199.
- [166] Y. OKIMOTO ; Y. TOMIOKA ; Y. ONOSE ; Y. OTSUKA ; Y. TOKURA: “Charge ordering and disordering transitions in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) as investigated by optical spectroscopy.” In: *Physical Review B* 57, Nr. 16, 1998, S. 9377–9380.
- [167] K. MIYANO ; T. TANAKA ; Y. TOMIOKA ; Y. TOKURA: “Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in a Perovskite Manganite.” In: *Physical Review Letters* 78, Nr. 22, 1997, S. 4257–4260.
- [168] D. POLLI ; M. RINI ; S. WALL ; R. W. SCHOENLEIN ; Y. TOMIOKA ; Y. TOKURA ; G. CERULLO ; A. CAVALLERI: “Coherent orbital waves in the photo-induced insulator-metal dynamics of a magnetoresistive manganite.” In: *Nature Materials* 6, Nr. 9, Sep. 2007, S. 643–647.
- [169] V. KIRYUKHIN ; D. CASA ; J. HILL ; B. KEIMER ; A. VIGLIANTE ; Y. TOMIOKA ; Y. TOKURA: “An X-ray-induced insulator–metal transition in a magnetoresistive manganite.” In: *Nature* 386,, 1997, S. 813–815.
- [170] M. RINI ; R. TOBEY ; N. DEAN ; J. ITATANI ; Y. TOMIOKA ; Y. TOKURA ; R. W. SCHOENLEIN ; A. CAVALLERI: “Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation.” In: *Nature* 449, Nr. 7158, Sep. 2007, S. 72–74.
- [171] A. ASAMITSU ; Y. TOMIOKA ; H. KUWAHARA ; Y. TOKURA: “Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites.” In: *Nature* 388, Nr. July, 1997, S. 1995–1997.
- [172] M. HERVIEU ; A. BARNABÉ ; C. MARTIN ; A. MAIGNAN ; B. RAVEAU: “Charge disordering induced by electron irradiation in colossal magnetoresistant manganites.” In: *Physical Review B* 60, Nr. 2, 1999, S. 726–729.
- [173] C. ZENER: “Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure.” In: *Physical Review* 82, Nr. 3, 1951, S. 403–405.
- [174] O. TOULEMONDE ; F. MILLANGE ; F. STUDER ; B. RAVEAU ; J. PARK ; C. CHEN: “Changes in the Jahn-Teller distortion at the metal-insulator transition in CMR manganites.” In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11,, 1999, S. 109–120.
- [175] Y. TOKURA: “Colossal magnetoresistive manganites.” In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200, Nr. 1–Nr. 3, Oct. 1999, S. 1–23.

-
- [176] M. RINI ; Y. ZHU ; S. WALL ; R. TOBEY ; H. EHRKE ; T. GARL ; J. W. FREELAND ; Y. TOMIOKA ; Y. TOKURA ; A. CAVALLERI ; R. SCHOENLEIN: "Transient electronic structure of the photoinduced phase of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ probed with soft x-ray pulses." In: *Physical Review B* 80, Nr. 15, Oct. 2009, S. 1–5.
- [177] P. GROßMANN ; J. NORPOTH ; I. RAJKOVIC ; L. WEGEWITZ ; W. MAUS-FRIEDRICHS ; R. MORÉ ; S. TECHERT ; C. JOOSS ; K. MANN: "Time-resolved Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Spectroscopy on photo-induced phase changes using a tabletop XUV Spectrometer." In: *In Vorbereitung*.
- [178] G. SCHULZ: *Regelungstechnik 1 - Lineare und Nichtlineare Regelung, Rechnergestützter Reglerentwurf*, 2. Auflage. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2004.
- [179] M. KRUMREY ; M. GERLACH ; M. HOFFMANN ; P. MÜLLER: "Thin Transmission Photodiodes as Monitor Detectors in the X-ray Range." In: *AIP Conference Proceedings* 879, Nr. 1, 2007, S. 1145–1147.
- [180] M. OLSCHESKI: *No Title*. Göttingen: , 2012.
- [181] K. V. KLEMENTIEV: "XANES dactyloscope for Windows - Freeware." www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/xanda.html.
- [182] M. NAGASAKA ; T. HATSUI ; T. HORIGOME ; Y. HAMAMURA ; N. KOSUGI: "Development of a liquid flow cell to measure soft X-ray absorption in transmission mode: A test for liquid water." In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 177, Nr. 2–Nr. 3, Mar. 2010, S. 130–134.

Eigene wissenschaftliche Beiträge

B. Fuchs ; F. Schlenkrich ; S. Seyffarth ; A. Meschede ; R. Rotzoll ; P. Vana ; P. Großmann ; K. Mann ; H. U. Krebs

Hardening of smooth pulsed laser deposited PMMA films by heating

Applied Physics A 98, Nr. 4, Dec. 2009, S. 711-715.

F. Barkusky ; A. Bayer ; S. Döring ; P. Großmann ; K. Mann

Damage threshold measurements on EUV optics using focused radiation from a table-top laser produced plasma source

Optics Express 18, Nr. 5, Mar. 2010, S. 4346-4355.

A. Bayer ; F. Barkusky ; S. Döring ; P. Großmann ; K. Mann

Applications of Compact Laser-Driven EUV/XUV Plasma Sources

X-Ray Optics and Instrumentation 2010, 2010, S. 1-9.

M. Reese ; B. Schäfer ; P. Großmann ; A. Bayer ; K. Mann ; T. Liese ; H. U. Krebs

Submicron focusing of XUV radiation from a laser plasma source using a multilayer Laue lens

Applied Physics A 102, Nr. 1, Dec. 2010, S. 85-90.

B. Flöter ; P. Juranić ; P. Großmann ; S. Kapitzki ; B. Keitel ; K. Mann ; E. Plönjes ; B. Schäfer ; K. Tiedtke

Beam parameters of FLASH beamline BL1 from Hartmann wavefront measurements

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 635, Nr. 1, Apr. 2011, S. S108-S112.

T. Liese ; V. Radisch ; I. Knorr ; M. Reese ; P. Großmann ; K. Mann ; H.-U. Krebs

Development of laser deposited multilayer zone plate structures for soft X-ray radiation

Applied Surface Science 257, Nr. 12, Apr. 2011, S. 5138-5141.

P. Großmann ; J. Norpoth ; I. Rajkovic ; L. Wegewitz ; W. Maus-Friedrichs ; R. Moré ; S. Techert ; C. Jooss ; K. Mann

Time-resolved Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Spectroscopy on photo-induced phase changes using a tabletop XUV Spectrometer

The Review of Scientific Instruments 83, Issue 5, Mai 2012, 053110

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs vom Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal für die Bereitschaft Referent meiner Arbeit zu sein, für die große Unterstützung und das stete Interesse und Engagement während meiner Arbeit.

Ebenso möchte ich oftmals Herrn Prof. Dr. Wolfgang Viöl von der Fakultät Naturwissenschaften und Technik der Fachhochschule HHG danken für viele Anregungen und Diskussionen, die stete Unterstützung und das Engagement im Verlaufe der Arbeit ebenso, wie für die Übernahme der Korreferenz.

Ich danke Herrn Dr. Stefan Egner oftmals für die Möglichkeit diese Arbeit am Laser-Laboratorium Göttingen e.V. (LLG) anzufertigen und für die stete Diskussionsbereitschaft.

Mein großer Dank gilt sowohl Herrn Dr. Frank Barkusky als auch Herrn Dr. Armin Bayer für die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen während der Arbeit und auch danach, die wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ebenso möchte ich oftmals Herrn Stefan Döring und Herrn Dr. Michael Reese danken für die zahlreichen wissenschaftlichen und humorvollen Gespräche, die ihren Beitrag zu dieser Arbeit auf vielfältige Art und Weise geleistet haben.

Jens-Oliver Dette danke ich für die stets kompetente und schnelle Unterstützung und Hilfe bei Fragen der Konstruktion und Fertigung sowie für die humorvolle Zusammenarbeit

Dr. Christian Peth danke ich sehr für die umfassenden und vor allem fachlich kompetenten Diskussionen zu Beginn meiner Promotion.

Allen Mitarbeitern des LLG danke ich für die freundschaftliche und humorvolle Arbeitsatmosphäre während der letzten Jahre.

Mein weiterer Danke gilt:

- Dr. Uwe Leinhos als fachlich versierten Ansprechpartner zu Fragen der Chemie, Politik und Erdkunde;
- Maik Lübbecke und Andreas Sparta für die fachlich fundierte Unterstützung bei elektronischen und mechanischen Fragen;
- Dr. Bernd Schäfer, Dr. Bernhard Flöter, Julian Sudradjat, Mark Olschewski, Thierry Rousseau und Tobias Mey der Abteilung Optik / Kurze Wellenlängen für die freundschaftliche Zusammenarbeit, Diskussionsbereitschaft und Hilfe, wann immer sie nötig war;

-
- Alexander Göhmann und Wilhelm Hüttner für die gute und humorvolle Zusammenarbeit sowie für die schnelle Konstruktion verschiedenster Kunststoffbauteile;
 - Der Kochgruppe des LLG für die tiefen Einblicke in die kulinarische Vielfalt der Welt, für die stete Verbesserung der Allgemeinbildung und die Beantwortung von Fragen, die ich ohne sie nie gehabt hätte;
 - PD Dr. Jürgen Niemeyer vom Institut für Angewandte Biotechnologie der Tropen in Göttingen für die vielen fachlichen Gespräche, Ideen und Anregungen zu Probensystemen;
 - Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs, Susanne Schlenkrich, Felix Schlenkrich und Tobias Liese aus dem Institut der Materialphysik Göttingen (IMP) für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die stete und schnelle Versorgung mit PLD Polymerschichten und die gemeinsamen Experimente mit diesen;
 - Lienhard Wegewitz und Dr. Oliver Höfft vom Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal für die anregenden fachlichen Gespräche und die XPS Untersuchungen an diversen Materialien;
 - PD Dr. Simone Techert und Dr. Ivan Rajkovic vom Max-Planck Institut für biophysikalische Chemie Göttingen für die gute Zusammenarbeit und Hartnäckigkeit bei den Experimenten zur zeitaufgelösten NEXAFS-Spektroskopie
 - Prof. Dr. Christian Jooß und Jonas Norpoth für die Herstellung der PCMO-Proben für die zeitaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie;
 - Stephan Brückner von der Fakultät Naturwissenschaften und Technik der HAWK Hochschule Göttingen für die Simulation der Emissionseigenschaften von Plasmen;

Zu guter Letzt möchte ich den wichtigsten Menschen in meinem Leben einen großen Dank aussprechen: Meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Großmutter, meinen Schwiegereltern und meinen Freunden. Vor allem möchte ich aber meiner Frau danken, die mich immer unterstützt hat und die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Danke!

Lebenslauf

Name: Peter Siebold Großmann

Geburtsdatum: 12.07.1978

Geburtsort: Emden

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1991 – 1999
Ulrichsgymnasium, Norden
Abschluss: Abitur

Zivildienst

1999 – 2000
Seniorenzentrum Dornum

Ausbildung

2000 – 2003
Ausbildung zum Industrie-Elektroniker
Volkswagen Coaching GmbH

Studium

2003 – 2007
Studium an der Fachhochschule Göttingen
Diplomarbeit bei TRUMPF, Ditzingen
Abschluss: Diplom-Ingenieur (FH)

2006 – 2009
Masterstudium „Optical Engineering / Photonics“
an der Fachhochschule Göttingen
Masterarbeit am Laser-Laboratorium Göttingen e.V.
Abschluss: Master of Science

2009 – 2012
Promotionsarbeit an der Technischen Universität
Clausthal bei Herrn Prof. Dr. W. Maus-Friedrichs
und Prof. Dr. W. Viöl